

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 基础化学课程的地位和作用	1
1.2 我国的法定计量单位	2
1.3 有效数字	3
1.4 量纲分析	5
1.5 分散系统与混合物的组成标度	5
第 2 章 稀薄溶液的依数性质	9
2.1 溶液的蒸气压力下降	9
2.2 溶液的沸点升高和凝固点降低	13
2.3 溶液的渗透压力	17
第 3 章 化学热力学基础	22
3.1 基本概念	23
3.2 热化学和焓	24
3.3 化学反应的方向	34
第 4 章 化学反应速率	45
4.1 化学反应速率及其表示方法	45
4.2 影响化学反应速率的因素	47
4.3 几种类型的反应	54
第 5 章 化学平衡	58
5.1 平衡常数	58
5.2 弱电解质的电离平衡	67
5.3 沉淀—溶解平衡	73
5.4 配离子的离解平衡	75
第 6 章 原子结构与周期系	80
6.1 氢原子结构的近代概念	80
6.2 多电子原子中的电子分布和周期系	92
6.3 元素基本性质的周期性	101
第 7 章 化学键与分子结构	108
7.1 离子键与离子的结构	108

7.2 共价键与分子结构	109
7.3 配位键与配位化合物	124
7.4 分子间力和氢键	130
第8章 晶体结构	136
8.1 晶体的特征	136
8.2 晶体的基本类型	138
8.3 单质的晶体结构及其物理性质的周期性	148
8.4 合金	153
8.5 晶体的缺陷	155
8.6 液晶	157
第9章 环境与化学	159
9.1 环境污染与绿色化学	159
9.2 大气污染及其防治	161
9.3 水污染及其治理	174
9.4 固体废物的利用与处置	185
第10章 化学与能源	189
10.1 能源概述	189
10.2 常规能源——煤、石油和天然气	191
10.3 核能	196
10.4 新型清洁能源	198
第11章 化学与分子生物学	202
11.1 组成生命的基本物质	202
11.2 生命活动的基本规律	214
11.3 DNA 重组和基因工程	218
11.4 微量元素与人体健康	219
第12章 现代分析测试技术	223
12.1 色谱分析	223
12.2 原子吸收及原子发射光谱分析	228
12.3 紫外—可见吸收光谱和红外吸收光谱分析	230
12.4 核磁共振波谱分析	236
12.5 质谱分析	238
附录	241
参考文献	254

第 1 章 绪论

1.1 基础化学课程的地位和作用

自然界是由物质组成的。物质有两种基本形态，即实物(matter)和场(field)。实物具有静止质量，如分子、原子和电子等。场没有静止质量，如电场、磁场等。化学(chemistry)的研究对象主要是实物，习惯上实物也称为物质(substance)。化学是一门在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

化学的历史发展大致可以分为三个时期。17 世纪中叶以前的古代和中古时期，化学作为一门科学尚未诞生，人类的化学知识来源于以实用为目的的具体工艺过程，如炼金术、炼丹术、医药学等。17 世纪后半叶到 19 世纪末的近代化学时期，科学元素论和原子、分子论相继提出，元素周期律被发现，形成了比较完整的无机化学体系和化学理论体系。同时，碳的四面体结构和苯的六元环结构的建立，使有机化学得以发展。借助于物理学的成就建立起了物理化学理论。

原子量(现称为相对原子质量)的测定和物质成分的分析促进了分析化学的发展。这一时期无机化学、有机化学、物理化学和分析化学四大基础学科相继建立，化学实现了从经验到理论的重大飞跃，真正被确立为一门独立的科学。从 20 世纪开始，是现代化学时期。这一时期，无论在化学的理论、研究方法、实验技术以及应用方面都发生了深刻的变化，原有的四大基础学科已容纳不下新发展的事物，从而衍生出了新的分支，如高分子化学、核化学和放射化学、生物化学等。

化学学科在其发展过程中还与其他学科交叉形成多种边缘学科，如环境化学、农业化学、医化学、药物化学、材料化学、地球化学、计算化学等。化学与其他学科的联系也越来越密切，它对农业、电子学、生物学、药学、环境科学、计算机科学、工程学、地质学、物理学、冶金学，以及其他的许多领域，都有重大贡献。化学已被公认为是一门中心科学(central science)。

化学与医学的关系很密切。早在 16 世纪，欧洲化学家就提出化学要为医治疾病制造药物。1800 年，英国化学家 Davy H 发现了一氧化二氮的麻醉作用。后来乙醚的更加有效的麻醉作用被发现，使无痛外科手术和牙科手术成为可能。自那以后，又发明了许多更好的麻醉剂，包括像普鲁卡因(procaine)这样的局部麻醉剂。没有这些麻醉剂，现代外科手术是不可能实现的。1932 年，德国科学家 Domagk G 找到一种偶氮磺胺染料 Prontosil，使

一位患细菌性血中毒的孩子得以康复。在此启发下，化学家制备了许多新型的磺胺药物，并开创了今天的抗生素领域。

现代化学和现代医学的关系更加密切。医学的主要任务是研究人体中生理、心理和病理现象的规律，从而寻求诊断、治疗和预防疾病的有效方法，以保障人类健康。这些都离不开化学。例如，研究生命活动的生物化学就是从无机化学、有机化学和生理学发展起来的。它利用化学的原理和方法，研究人体各组织的组成、亚细胞结构和功能、物质代谢和能量变化等生命活动。近几十年来，作为化学方面的重大进展之一，是对生物高分子(主要是核酸和蛋白质)的了解取得突破，由此形成一门新学科——分子生物学。分子生物学的发展使人们对生命的了解深入到分子水平，对医学和其他相关生物学科产生了重大影响。例如，化学家证明了作为生物遗传因子的基因(gene)就是脱氧核糖核酸(DNA)分子。人们用新的化学方法来测定基因的分子结构，通过改变这些结构以制造不同的基因。本世纪初科学家完成了具有划时代意义的人类基因组(humangenome)计划，确定了人体细胞核中遗传性 DNA 的全部物质，即基因组，测定了其中每种基因的化学序列。完成人类基因组计划(结构基因组学)以后，基因组计划的内容是研究生物信息学与功能基因组学，其核心内容是研究基因组多样性、遗传疾病产生的原因、基因表达调控的协调作用以及蛋白质产物的功能，从而达到从根本上了解认识生命的起源、种间和个体间差异的原因，疾病产生的机制及长寿、衰老等最基本生命现象的目的。

美国化学家 Breslow R 指出，“考虑到化学在了解生命中的重要性和药物化学对健康的重要性，在医务人员的正规教育中包括不少化学课程一事就不足为奇了。……今天的医生需要为化学在人类健康中起着更大作用的明天做好准备。”在高等医学教育中，无论我国和国外，历来都将化学作为重要的基础课。基础化学是我国高等医学院校一年级的第一门化学课。基础化学的内容是根据医学专业的特点选定的，它主要包括各种水溶液的性质、有关理论和应用，化学反应的规律性及其应用，物质结构与性质的关系，滴定分析和分光光度法等。基础化学的任务是给一年级学生提供与医学相关的现代化学基本概念、基本原理及其应用的知识，在上述相关领域打下较广泛和较深入的基础。还要通过实验课的训练，让学生掌握基本实验技能，建立定量概念，培养学生动手能力。基础化学的目的，一方面是有利于学生学习后续课程，如有机化学、生物化学、生理学等，另一方面是帮助学生提高独立思考的能力、提供学生将来从事专业工作的更多思路和方法，启发学生的创新精神。

1.2 我国的法定计量单位

计量制度的产生和发展是与社会文明程度和科学发展水平紧密相关的。国际单位制是全世界几千年生产和科学技术发展的综合结果。1875 年，17 个国家在巴黎签署“米制公约”，成立国际计量委员会(CIPM)，设立了国际计量局。我国于 1977 年加入该组织。



1948年第9届国际计量大会(CGPM)责成CIPM创立一种科学、简明的实用单位制。1954年第10届CGPM采用米、千克、秒、安培、开尔文、坎德拉作为新制的基本单位。1960年第11届CGPM将以这六个基本单位为基础的单位制命名为“国际单位制”，并用国际符号“SI”表示(SI是法文le Systeme International d'Unites的缩写)。1971年第14届CGPM决定增加第七个基本单位摩尔。至此，国际单位制基本构成了现在的完整形式。

国际单位制由SI单位和SI单位的倍数单位组成。其中SI单位分为SI基本单位和SI导出单位两大部分。SI单位的倍数单位由SI词头加SI单位构成。SI基本单位、SI导出单位和SI词头列入本书附录一的表1、表2、表3中。在实际应用中，基本单位、导出单位以及它们的倍数是单独或交叉或混合或组合使用的，构成了可以覆盖整个科学技术领域的计量单位体系。

我国从1984年起全面推行以国际单位制为基础的法定计量单位。一切属于国际单位制的单位都是我国的法定计量单位。根据我国的实际情况，在法定计量单位中还明确规定采用了若干可与国际单位制并用的非国际单位制单位。本书附录一的表4收录了可与国际单位制并用的我国法定计量单位。法定计量单位是适用于当今我国文化教育、经济建设以及科学技术各个领域的简单、科学、实用、先进的计量单位体系。为了在各学科中具体地、正确地使用国家法定计量单位，“全国量和单位标准化技术委员会”于1983年制定了有关量和单位的15项国家标准，即GB(GB是汉语拼音Guojia Biaozhun的缩写)。后经1986年和1993年两次修订。这套新标准的代号是GB3100—3102—93，于1994年7月1日开始实施。它是我国非常重要的基础性强制标准。本书所用量和单位均遵照这套标准编写。

1.3 有效数字

1.3.1 有效数字的概念

在表达实验结果时，所用的数据不仅应反映测量值的大小，而且应反映测量的准确程度。有效数字(significant figure)就是这种既能表达数值大小，又能表明测量值准确程度的数字表示方法，它包括测得的全部准确数字和一位可疑数字。可疑数字在末位，误差为 ± 1 。

有效数字中保留的一位可疑数字通常是根据测量仪器的最小分度值估计的，反映了仪器实际达到的精度。例如滴定管读数为24.02mL，其中“24.0”是准确的，而末位的“2”是估计的，表明滴定管能精确到0.01mL，它可能有 ± 0.01 mL的误差，溶液的实际体积应为24.02mL ± 0.01 mL范围内的某一数值。反过来，按照数字的精度也可选择合适的仪器，例如取样品20.00mL，必须使用吸量管或滴定管；取样品2.00mL，要求用刻度吸量管；取样品2.0mL，用量筒即可；而若取样品2mL，则可粗略估计。

在有效数字的表示中, 0~9 这 10 个数字, 只有“0”作为定位时是非有效数字。例如某溶液的体积, 以“毫升”作单位时为 20.50mL, 若用“升”作单位时为 0.02050L, 后者在数字“2”之前的“0”只起定位作用, 不是有效数字。0.02050 有四位有效数字。可见, 在第一个非零数字前的“0”均为非有效数字, 在非零数字中间和有小数点时末尾的“0”均为有效数字。

如果数值表示中没有小数点, 如 4200mL, 这个 4200 就无法确定其有效数字位数。为了准确表述有效数字, 需要使用科学计数法(scientific notation)。科学计数法用一位整数、若干位小数和 10 的幂次表示有效数字。如 4.2×10^3 (两位有效数字), 4.20×10^3 (三位有效数字), 4.200×10^3 (四位有效数字)。

表示倍率、分率的数, 不受有效数字位数限制。凡定义给定的值、国际协议的值等, 不带有误差者, 称为准确值(exact number)。也不受有效数字位数限制。例如碳酸钠若以 $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 为基本单元, 摩尔质量 $M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = (106.0 \div 2) \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 此处 2 是自然数, 表示分率。又如磅的定义 $1\text{b} = 0.45359237\text{kg}$, 光在真空中的速度 $c = 299792458\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 另外, 一般计算时也不考虑相对原子质量等常数的有效数字位数。

化学中常见的以对数表示的 pH、pK 及 lg c 等, 其有效数字的位数, 仅取决于小数部分的位数, 因为整数部分只与其对应真数中的 10 的方次有关。如 $\text{pH} = 10.20$ 有两位有效数字, 与表示成 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.3 \times 10^{-11} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一致。

1.3.2 有效数字的运算法则

1. 修约

当实验测定值和计算值的有效位数确定之后, 要对它后面的多余的数字进行取舍, 这一过程称为修约(rounding), 通常按“四舍六入五留双”规则进行处理。即当约去数为 4 时舍弃, 为 6 时则进位; 当约去数为 5 而后面无其他数字时, 若保留数是偶数(包括 0)则舍去, 是奇数则进位, 使修约后的最后一位数字为偶数。例如 13.015 和 13.025 取四位有效数字时, 结果均取 13.02。若 5 的后面还有数字, 则应进位, 例如 13.0250001 取四位有效数字时, 结果为 13.03。

对原始数据只能做一次修约。例如, 欲将 2.7495 修约为 2 位有效数字, 不能先修约为 2.75 再进而修约为 2.8, 而只能一次修约为 2.7。对于需要经过计算方能得出的结果应先计算后修约。

2. 加减运算

加减运算所得结果的有效数字位数以参加运算各数字中精度最低, 即小数点后位数最少的数为准。例如 $0.5362 + 0.25$ 的和为 0.79。

3. 乘除运算乘

除运算所得结果的有效数字位数以参加运算各数字中相对误差最大, 即有效数字位数



最少的数为准。例如 0.0121×25.64 ，积为 0.310。

使用计算器处理结果时，只对最后结果进行修约，不必对每一步的计算数字进行取舍。有些科学型计算器能预设有效数字位数。

1.4 量纲分析

基础化学中涉及大量的定量化学计算。化学计算的目的是根据已知数据的一些性质，去发现这些性质相互联系的规律，并通过计算获得相关性质或新的结论。

化学计算的方程式往往是量的方程式，表示物理量之间的关系。通常，量可以定量地表示为量的数值和量的单位的乘积：

$$A = \{A\} \cdot [A]$$

式中， A 为物理量的符号， $[A]$ 为单位的符号， $\{A\}$ 则是以单位 $[A]$ 表示量 A 的数值。例如某单色光的波长 $\lambda = 508 \text{ nm}$ ， $A = \lambda$ ， $\{A\} = 508$ ， $[A] = \text{nm}$ 。

量方程式计算的每一个步骤中，用于计算的物理量数据都应该带单位。这些单位在计算时或保留、或相乘、或相除、或“抵消”，最后得到数值正确、单位合理的结论。由于单位代表量纲，所以这样的计算方法称为量纲分析 (dimensional analysis)。

量纲分析的关键是换算因子 (conversion factor) 的运用。换算因子是分子和分母表示具有不同单位的同一物理量的分数形式。例如液体体积的换算， $1 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$ ，所以换算因子是：

$$\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \text{ 和 } \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}。$$

另外，相关联的不同物理量之间的相互换算也可作换算因子处理，例如，由密度相关联，溶液的质量和体积可以相互换算。量纲分析作为基本的训练十分必要。化学物质的性质除了和质量、温度、体积和压力相关外，还涉及物质的化学组成、系统的能量和化学反应等诸多性质。因此，化学计算中往往不但是单位之间的换算，还包括对各种物理常数的应用。量纲分析不仅能使化学计算结果的单位正确，而且为解决化学计算问题提供系统方法，并帮助验算计算结果。

1.5 分散系统与混合物的组成标度

1.5.1 分散系统

自然界的物质多是以混合物形式存在。把研究对象作为系统，一种或数种物质分散在另一种物质中所形成的系统称为分散系 (dispersed system)。例如矿物分散在岩石中生成矿

石, 水滴分散在空气中形成云雾, 聚苯乙烯分散在水中形成乳胶, 溶质分散在溶剂中形成溶液等。被分散的物质称为分散相(dispersed phase), 容纳分散相的连续介质称为分散介质(dispersed medium)。

按照分散相粒子的大小, 可以把分散系分为真溶液、胶体分散系和粗分散系。真溶液的分散相粒子小于 1nm, 粗分散系分散相粒子大于 100nm, 介于两者之间的是胶体分散系。

分散系又可分为均相分散系(homogeneous dispersed system)和非均相分散系(heterogeneous dispersed system)两大类。相(phase)是指系统中物理和化学性质相同的组成部分。非均相分散系的分散相和分散介质为不同的相, 如云雾中的水滴和空气(液相和气相), 泥浆中的分散相粒子和介质也具有不同的相。粗分散系是非均相系统。均相分散系只有一个相, 真溶液是均相系统。胶体分散系则包括非均相的溶胶、均相的高分子溶液和缔合胶体。

1.5.2 混合物的组成标度

1. 物质的量

物质的量(amount of substance)是表示物质数量的基本物理量。物质 B 的物质的量用符号 n_B 表示。物质的量的基本单位是摩尔(mole), 单位符号为 mol。摩尔的定义是: “摩尔是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元(elementary entity)数与 0.012kg 碳 12 的原子数目相等。在使用摩尔时, 基本单元应予指明, 可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子, 或这些粒子的特定组合。”

摩尔的定义中的第一句话指明, 摩尔是物质的量的单位, 不是质量(mass)的单位。质量的单位是千克, 单位符号 kg。按定义, 只要系统中基本单元 B 的数目与 0.012kg ^{12}C 的原子数目一样多, B 的物质的量就是 1mol。12g ^{12}C 的原子数目是阿伏加德罗常数(Avogadro constant)的数值, 阿伏加德罗常数 $L = (6.0221367 \pm 0.0000017) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 这个数的精确程度是随测量技术水平提高而提高的。可见, 摩尔的定义是绝对定义, 不随测量技术而改变。

摩尔定义中的第二句话指出: 使用摩尔时, 基本单元必须同时指明。基本单元应该用粒子符号、物质的化学式或它们的特定组合表示。例如, 我们可以说 H 、 H_2 、 H_2O 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 、 $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ 等的物质的量。但是, 如果说硫酸的物质的量, 含义就不清楚了, 因为没有指明基本单元的化学式, 它们可能是 H_2SO_4 或是 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 的物质的量。我们说 1mol 的 H_2SO_4 具有质量 98g, 1mol 的 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 具有质量 49g, 1mol 的 $(\text{H}_2 + 2\text{O}_2)$ 具有质量 18.015g 都是正确的。



“物质的量”是一个整体的专用名词，文字上不能分开使用和理解。

B 的物质的量可以通过 B 的质量和摩尔质量(molar mass)求算。B 的摩尔质量 M_B 定义为 B 的质量 m_B 除以 B 的物质的量 n_B ，即

$$M_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B / n_B \quad (1.1)$$

摩尔质量的单位是千克每摩，符号为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当以 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位时，某原子的摩尔质量的数值等于其相对原子质量 A_r ，某分子的摩尔质量的数值等于其相对分子质量 M_r 。相对原子质量和相对分子质量的单位是一(one)。单位一的符号是 1，书写时不标出。

式(1.1)中符号“ $\stackrel{\text{def}}{=}$ ”意为“按定义等于”，在书写定义式时须以此注明。

例 0.53g Na_2CO_3 的物质的量是多少？

$$\text{解 } n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0.53\text{g}}{106\text{g} \cdot \text{mol}} = 0.0050\text{mol}$$

$$\text{解 } n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0.53\text{g}}{106\text{g}}$$

1. 物质的浓度

物质的量浓度(amount-of-substance concentration)定义为 B 的物质的量 n_B 除以混合物的体积，即

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B / V \quad (1.2)$$

式中 c_B 为 B 的物质的量浓度， n_B 是 B 的物质的量，V 是混合物的体积。对溶液而言，物质的量浓度定义为溶质的物质的量除以溶液的体积。

物质的量浓度的单位是摩每立方米，符号为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-3}$ 。由于立方米单位太大，物质的量浓度的单位常以摩每立方分米代替，符号为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，在不是十分严格的情况下，也可以使用摩每升，符号为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。1L=1dm³。毫摩每升及微摩每升的单位符号分别为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本书常采用后三种单位和符号。

物质的量浓度可简称为浓度(concentration)。本书采用 C_B 表示 B 的浓度，而用 [B] 表示 B 的平衡浓度。

在使用物质的量浓度时，必须指明物质的基本单元。如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(1/2\text{Ca}^{2+}) = 4\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。括号中的化学式符号表示物质的基本单元。

在医学上，世界卫生组织提议凡是已知相对分子质量的物质在体液内的含量均应该用物质的量浓度表示。例如人体血液葡萄糖含量正常值，过去习惯表示为 70~100mg%，意为每 100mL 血液含葡萄糖 70~100mg，按法定计量单位应表示为 $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 3.9 \sim 5.6\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于未知其相对分子质量的物质 B 则可用质量浓度(mass concentration)表示。B 的质量浓度 ρ_B 定义为

$$\rho_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B / V$$

式中 m_B 为 B 的质量、V 是混合物的体积。质量浓度的单位为 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

表达混合物的组成标度时，也会用到质量分数。B 的质量分数 ω_B 是 B 的质量与混合

物的质量的比, 单位为一。如果涉及 B 的体积分数 φ'_B , 其定义是在相同温度和相同压力时, 纯 B 的体积除以混合物中各纯组分的体积的和, 单位是一。

例正常人血浆中每 100mL 含 Na^+ 326mg、 HCO_3^- 164.7mg、 Ca^{2+} 10mg, 它们的物质的量浓度(单位 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)各为多少?

$$\begin{aligned}\text{解 } c(\text{Na}^+) &= \frac{326\text{mg}}{23.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{100\text{mL}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} \times \frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} = 142\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c(\text{HCO}_3^-) &= \frac{164.7\text{mg}}{61.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{100\text{mL}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} \times \frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} = 27.0\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c(\text{Ca}^{2+}) &= \frac{10\text{mg}}{40\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{100\text{mL}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} \times \frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} = 2.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

3. 摩尔分数和质量摩尔浓度

(1) 摩尔分数

摩尔分数(mole fraction)又可称为物质的量分数或物质的量比。B 的摩尔分数定义为: B 的物质的量与混合物的物质的量之比, 符号为 x_B , 单位是一。即

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B / \sum_A n_A \quad (1.3)$$

式中, n_B 为 B 的物质的量, $\sum_A n_A$ 为混合物的物质的量。

设溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成, 则溶质 B 的摩尔分数为

$$x_B = n_B / (n_A + n_B)$$

式中 n_B 为溶质 B 的物质的量, n_A 为溶剂 A 的物质的量。同理, 溶剂 A 的摩尔分数为:

$$x_A = n_A / (n_A + n_B)$$

显然 $x_A + x_B = 1$ 。

(2) 溶质 B 的质量摩尔浓度

溶质 B 的质量摩尔浓度(molality)定义为 B 的物质的量除以溶剂的质量, 符号为 b_B , 即

$$b_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B / m_A \quad (1.4)$$

式中 n_B 为溶质 B 的物质的量, m_A 为溶剂 A 的质量。 b_B 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。溶质 B 的质量摩尔浓度也可以使用符号 m_B , 为避免与质量符号 m 混淆, 本书使用符号 b_B 。

由于摩尔分数和质量摩尔浓度与温度无关, 因此在物理化学中广为应用。

第 2 章 稀薄溶液的依数性质

溶液是由两种或两种以上物质组成的均匀、稳定的分散系统。溶液可以以气态、液态或者固态三种状态存在。一般所说的溶液都是指液态溶液，多数情况下指水溶液。

溶液的性质可分为两类：一类与溶质的本性有关，如溶液的颜色、酸碱性、导电性能等。另一类与溶质本性无关，只取决于溶质在溶液中的质点数目。如溶液的蒸气压力、沸点、凝固点和渗透压力等。对于难挥发性非电解质稀薄溶液而言，这类与溶质本性无关的性质，具有一定的共同性和规律性，通常被称为稀薄溶液的依数性质(colligative properties)，简称依数性。这些性质包括蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和稀薄溶液的渗透压。当溶质是电解质或非电解质溶液浓度大时，依数性规律将发生偏离。

稀薄溶液的依数性，对细胞内外物质的交换与输运、临床输液、水及电解质代谢等问题，具有一定的理论指导意义。本章主要介绍难挥发性非电解质稀薄溶液的依数性、电解质溶液的依数性行为 and 稀薄溶液的渗透压在医学中的意义。

2.1 溶液的蒸气压力下降

2.1.1 液体的蒸气压力

在一定温度下，将纯水放入一密闭容器中，由于水分子的热运动，一部分动能足够大的分子克服液体分子间的作用力逸出水面，扩散形成气相分子，这一过程称为蒸发(evaporation)。随着液相上方气相分子数目的增加，某些气相分子不断运动也会接触到水面并被吸引到液相中，这一过程称为凝结(condensation)。



开始阶段，蒸发过程占优势，但随着水蒸气密度的增加，凝结的速率也增大。当蒸发速率与凝结速率相等，气相和液相达到平衡时，水蒸气的密度不再改变，这时蒸气所具有的压力称为该温度下的饱和蒸气压力，简称蒸气压力(vapor pressure)，用符号 p 表示，单位是 Pa(帕)或 kPa(千帕)。

在一定温度下，蒸气压力与液体的本性有关，不同的物质有不同的蒸气压力。如在 20℃，水的蒸气压力为 2.34kPa，而乙醚却高达 57.6kPa。

蒸气压力随温度的变化而改变。液体的蒸发是吸热过程。因此，当温度升高时，式(2.1)表示的液相与气相间的平衡向右移动，蒸气压力将随温度升高而增大。水的蒸气压

力与温度的关系见表 2.1。

表 2.1 不同温度下水的蒸汽压力

t/°C	p/kPa	t/°C	p/kPa	t/°C	p/kPa	t/°C	p/kPa
0	0.61129	25	3.1690	60	19.932	110	101.32
5	0.87260	30	4.2455	70	31.176	120	198.48
10	1.2281	35	5.6267	80	47.373	130	270.02
15	1.7056	40	9.5898	90	70.117		
20	2.3388	50	12.344	100			

图 2-1 反映了乙醚、乙醇、水、聚乙二醇等不同的液体物质的蒸气压力随温度升高而增大的情况。

固体也具有一定的蒸气压力。固体直接蒸发为气体的过程称为升华(sublimation)。如冰、碘、樟脑、萘等属于易挥发性物质，具有较显著的蒸气压力。但大多数固体的蒸气压力都很小。

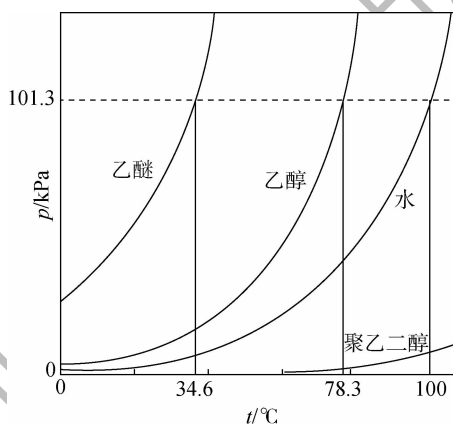


图 2-1 蒸气压力与温度的关系图

固体的蒸气压力也随温度升高而增大。表 2-2 给出了不同温度下冰的蒸气压力。

表 2-2 不同温度下冰的蒸气压力

t/°C	p/kPa	t/°C	p/kPa	t/°C	p/kPa	t/°C	p/kPa
0	611.15	-4	437.47	-20	103.26	-40	12.84
-1	562.67	-5	401.76	-25	63.29		
-2	517.72	-10	259.90	-30	38.01		
-3	476.06	-15	165.30	-35	22.35		

无论固体或是液体，蒸气压力大者称为易挥发性物质，蒸气压力小者则称为难挥发性物质。



2.1.2 溶液的蒸气压力下降——Raoult 定律

实验证明，含有难挥发性溶质溶液的蒸气压力总是低于同温度纯溶剂的蒸气压力。

那么，为什么溶液的蒸气压力低于纯溶剂的蒸气压力呢？

溶液中部分液面或多或少地被难挥发性的溶质分子占据，导致溶剂的表面积相对减小，所以单位时间内逸出液面的溶剂分子数目相对比纯溶剂要少(图 2-2)，式(2.1)表示的液相与气相间的平衡向左移动，导致溶剂的蒸气压力下降(vapor pressure lowering)。显然，溶液中难挥发性溶质浓度愈大，溶剂的摩尔分数愈小，蒸气压力下降愈多(图 2-3)。

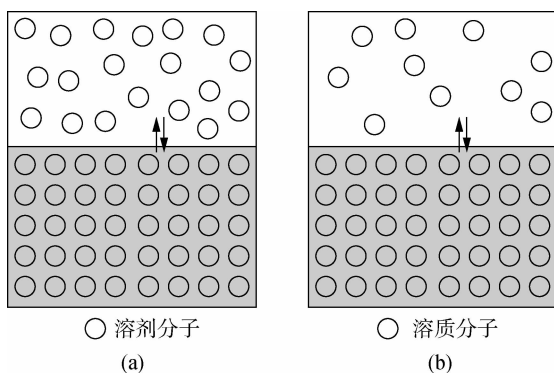


图 2-2 纯溶剂(a)和溶液(b)蒸发—凝聚示意图

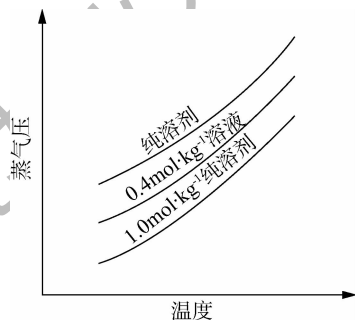


图 2-3 纯溶剂与不同质量摩尔浓度溶液的蒸气压力曲线

1887 年，法国物理学家 Raoult FM 根据实验结果总结得出如下规律：在一定温度下，难挥发非电解质稀薄溶液的蒸气压力等于纯溶剂的饱和蒸气压力与溶剂的摩尔分数的乘积。其数学表达式为

$$p = p^0 x_A \quad (2.2)$$

式中 p 为溶液的蒸气压力， p^0 为纯溶剂的蒸气压力， x_A 为溶液中溶剂的摩尔分数。

对于只有一种溶质的稀薄溶液，设 x_B 为溶质的摩尔分数，由于 $x_A + x_B = 1$ ，所以

$$p = p^0 (1 - x_B)$$

$$p = p^0 - p^0 x_B$$

$$p^0 - p = p^0 x_B$$

$$\Delta_p = p^0 x_B \quad (2.3)$$

式中 Δ_p 表示为溶液的蒸气压力下降。式(2.3)是 Raoult 定律的又一种表达形式。

Raoult 定律的适用范围是难挥发非电解质的稀薄溶液。因为在稀薄溶液中，溶剂分子之间的引力受溶质分子的影响很小，与纯溶剂几乎相同，溶剂的饱和蒸气压力仅取决于单位体积内溶剂的分子数。如果溶液浓度变大，溶质对溶剂分子之间的引力有显著的影响，这时溶液的蒸气压力不符合 Raoult 定律，会出现较大的误差。

从 Raoult 定律可以推导出稀薄溶液蒸气压力下降与溶质的质量摩尔浓度 b_B 的关系。在稀薄溶液中， $n_A \gg n_B$ ，则

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m/M_A} = \frac{n_B}{m} \times M_A$$

式中 m 为溶剂的质量，单位为 g 。若取 kg 为 m 的单位，并保持 x_B 的值不变，有

$$x_B \approx \frac{n_B}{m} \times \frac{1000g}{1kg} = \frac{M_A}{1000} b_B = b_B \frac{M_A}{1000}$$

所以

$$\Delta p = p^0 x_B = p^0 \frac{M_A}{1000} b_B$$

$$\Delta p = K b_B$$

K 为比例系数，它取决于 p^0 和溶剂的摩尔质量。

因此，Raoult 定律又可以叙述为：在一定温度下，难挥发非电解质稀薄溶液的蒸气压力下降与溶质的质量摩尔浓度成正比，而与溶质的本性无关。

例 已知 293K 时水的饱和蒸气压力为 2.3388kPa，将 6.840g 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)溶于 100.0g 水中，计算蔗糖溶液的质量摩尔浓度和蒸气压力。

解 蔗糖的摩尔质量为 342.0g·mol⁻¹，所以溶液的质量摩尔浓度为

$$b(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{6.840g}{342.0g \cdot mol^{-1}} \times \frac{1000g \cdot kg^{-1}}{100.0g} = 0.2000mol \cdot kg^{-1}$$

水的摩尔分数为

$$x(H_2O) = \frac{\frac{100.0g}{18.02g \cdot mol^{-1}}}{\frac{100.0g}{18.02g \cdot mol^{-1}} + \frac{6.840g}{342.0g \cdot mol^{-1}}} = \frac{5.549mol}{(5.549 + 0.02000)mol} = 0.9964$$

蔗糖溶液的蒸气压力为： $p = p^0 x_A = 2.338kPa \times 0.9964 = 2.330kPa$ 。

2.2 溶液的沸点升高和凝固点降低

2.2.1 溶液的沸点升高

1. 纯液体的沸点

纯液体的沸点(boiling point)是指液体的蒸气压力与外界大气压力相等,液体开始沸腾时的温度。纯液体的正常沸点(normal boiling point)是指标准状态下,外压力为101.3kPa液体沸腾时的温度,用 T_b° 表示,简称沸点。例如水的正常沸点是373.15K。常见溶剂的正常沸点列在表2-3中。

表2-3 常见溶剂的 T_b° 、 K_b 和 T_f° 、 K_f 值

溶剂	$T_b^\circ/\text{°C}$	$K_b/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_f^\circ/\text{°C}$	$K_f/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水	100	0.512	0.0	1.86
乙醇	118	2.93	-17.0	3.90
苯	80	2.53	5.5	5.10
乙醇	78.4	1.22	-117.3	1.99
四氯化碳	76.7	5.03	-22.9	32.0
乙醚	34.7	2.02	-116.2	1.8
萘	218	5.80	80.0	6.9

液体的沸点与外压力有关。外压力越大,沸点越高,反之亦然。因此,在实际工作中,对热不稳定的物质进行提取或精制时,常采用减压蒸馏或减压浓缩的方法以降低蒸发温度,防止高温加热对这些物质的破坏。而对热稳定的注射液和对某些医疗器械进行灭菌时,则常采用热压灭菌法,即在密闭的高压消毒器内加热,通过提高水蒸气的温度来缩短灭菌时间并提高灭菌效果。

在实际中,为什么在蒸发或蒸馏实验过程中,蒸馏瓶中需要加入少量沸石?它与溶液的沸点有何关系?

当用一种内壁非常光滑的容器加热某种纯液体时,常见温度已经达到或者超过液体沸点时,液体并没有沸腾的现象称为过热现象(super heating)。如用微波炉加热玻璃容器盛装的水,会出现液体过热现象。过热现象的存在经常使液体产生暴沸而发生危险。所以,实验室进行蒸发或蒸馏时需要在蒸馏瓶中加入少量沸石。

2. 溶液的沸点升高

实验表明,溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点,这一现象称为溶液的沸点升高(boiling point elevation)。溶液沸点升高的原因是溶液的蒸气压力低于纯溶剂的蒸气压力。图

2-4 给以很好的说明。

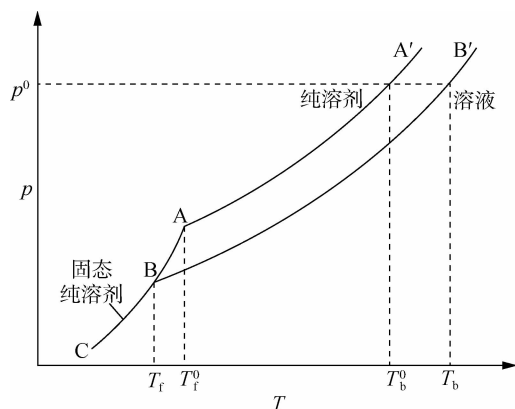


图 2-4 溶液的沸点升高和凝固点下降

在图 2-4 中，横坐标表示温度，纵坐标表示蒸气压力。 AA' 为纯水的蒸气压力曲线， BB' 为稀薄溶液的蒸气压力曲线。纯溶剂的沸点 $T_b^0 = 373.15\text{K}$ ， $p^0 = 101.3\text{kPa}$ 。在此温度，溶液的蒸气压力低于 101.3kPa 。若使溶液的蒸气压力等于 101.3kPa ，只有升高温度到 T_b ，溶液才会沸腾。 T_b 为溶液的沸点，溶液的沸点升高为 ΔT_b 。

溶液沸点升高是由溶液的蒸气压力下降引起。所以溶液的沸点升高与溶液的质量摩尔浓度之间的关系为

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = K_b b_B \quad (2.5)$$

式中 K_b 为溶剂的摩尔沸点升高常数。

式(2.5)的意义在于，难挥发非电解质稀薄溶液的沸点升高与溶液的质量摩尔浓度成正比，与溶质的本性无关。

2.2.2 溶液的凝固点降低

1. 纯液体的凝固点

凝固点(freezing point)是指在一定外压力下，物质的液相和固相蒸气压力相等，两项平衡共存时的温度。若外压力为 101.3kPa 时，物质的凝固点称为正常凝固点(normal freezing point)用 T_f^0 表示，简称凝固点。例如水的正常凝固点是 273.15K ，又称冰点，此温度时纯水的液相和固相蒸气压力相等。

外压力不同，凝固点数值不同。有的液体的凝固点随外压力的增大而升高。有的液体则相反，其凝固点随外压力的增大而降低。常见溶剂的正常凝固点列在表 2-3 中。

图 2-5 显示了水和溶液冷却过程温度的变化情况。曲线(1)是纯水的理想冷却曲线。从 a 点缓慢冷却到达 b 点，温度为 273.15K ，此时水开始结冰。结冰过程中温度不再发生变化，曲线上出现一段平台 bc 线段，水的液相和固相共存，平台 bc 对应的温度 T_f^0 称为纯水的凝固点。如果温度继续下降，水将全部结成冰，即 cd 线段。

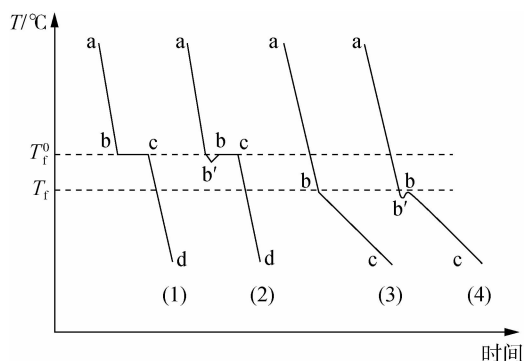


图 2-5 水和溶液冷却曲线

曲线(2)是实验条件下水的冷却曲线。因为实验做不到无限缓慢冷却，而是相对较快速地强制冷却，通常会出现温度下降到一定温度时不凝固的过冷现象。一旦固相出现，温度又回升而出现平台。

接下来，让我们思考这样两个问题：

(1)能否举出过冷现象在现实生活和医学研究领域的应用实例？

(2)科学研究表明，植物的抗旱性和抗寒性与溶液的蒸气压力下降和凝固点下降规律有关，如何解释？

与过热现象类似，过冷现象也广泛存在。如人工降雨就是向天空中的过冷水汽投洒具有凝结核作用的碘化银或干冰，让水汽在凝结核物质上凝结，最终成雨而落下。生物材料如造血干细胞、精子、角膜等低温保存，采用加入甘油、蔗糖、聚乙二醇等低温保护剂，目的是降低细胞外介质的冰点或过冷点，减轻冷冻细胞及组织的损伤。

2. 溶液的凝固点降低

在纯水中加入少量难挥发非电解质后，稀薄溶液的蒸气压力下降。在 273.15K 时，溶液的蒸气压力小于冰的蒸气压力。图 2-5 中的曲线(3)是溶液的理想冷却曲线。与曲线(1)不同，溶液在温度下降至 T_f 时才开始结冰， $T_f < T_f^0$ 。随着冰的析出，溶液浓度不断增大，溶液的凝固点也不断下降，出现一段缓慢下降的斜线。此时，溶液的凝固点是指刚有溶剂固体析出(即 b 点)的温度 T 。难挥发非电解质稀薄溶液的凝固点总比纯溶剂凝固点低的现象被称为溶液的凝固点降低(freezing point depression)。

曲线(4)是实验条件下的溶液冷却曲线。可以看出，适当的过冷会使溶液凝固点的观察变得相对容易(温度下降到 T_f 以下的 b' 点后，又回升到 b 点)。

凝固点降低是由溶液的蒸气压力下降引起。如图 2-4 所示，AC 为固相纯溶剂的蒸气压力曲线。AA' 与 AC 相交于 A 点，蒸气压力为 0.6106kPa，此时冰和水两相共存，A 点对应的温度即是水的凝固点 T_f^0 (273.15K)。这时溶液的蒸气压力低于 0.6106kPa，冰和水两相不能共存。由于冰的蒸气压力比水的蒸气压力高，冰将熔化。进一步降低温度，冰的蒸气压力曲线与溶液的蒸气压力曲线相交到 B 点，这时溶液中溶剂的蒸气压力与冰的蒸气压力相等，溶液中水和冰能够共存，这一温度就是该溶液的凝固点。

难挥发非电解质稀薄溶液的凝固点降低与溶液的质量摩尔浓度之间的关系为

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K_f b_B \quad (2.6)$$

式中 ΔT_f 为溶液的凝固点降低值, K_f 为溶剂的摩尔凝固点降低常数。

式(2.6)的意义在于: 难挥发非电解质稀薄溶液的凝固点降低与溶液的质量摩尔浓度成正比, 与溶质的本性无关。

例 将 0.638g 尿素溶于 250g 水中, 测得此溶液的凝固点降低值为 0.079K, 试求尿素的相对分子质量。

解 水的 $K_f = 1.86 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因为

$$T_f = K_f b_B = K_f \frac{m_B}{m_A M_B}$$

$$M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f}$$

式中 M_A 和 M_B 分别为溶剂和溶质的质量, M_B 为溶质的摩尔质量($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。代入有关数值所以, 尿素的相对分子质量为 60。

沸点升高法和凝固点降低法常用于测定溶质相对分子质量。但由于多数溶剂的 K_f 值大于 K_b 值, 同一溶液的凝固点降低值比沸点升高值大, 所以凝固点降低法灵敏度相对较高, 实验误差相对较小。特别是凝固点测定法常在低温下进行, 一般不会引起生物样品的变性或破坏。因此, 在医学和生物科学实验中凝固点降低法的应用更为广泛。

2.2.3 电解质稀薄溶液的依数性行为

电解质稀薄溶液与非电解质稀薄溶液类似, 具有蒸气压力下降、沸点升高、凝固点降低等依数性质, 但是依数性行为的理论计算值和实验测定值出现较大偏差。表 2-4 给出了 NaCl、 MgSO_4 溶液凝固点降低相关数据。

表 2-4 一些电解质水溶液的凝固点降低值

$b_B / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	ΔT_f (实验值) / K		ΔT_f (实验值) / K
	NaCl	MgSO_4	
0.01	0.03603	0.0300	0.01858
0.05	0.1758	0.1294	0.09290
0.10	0.3470	0.2420	0.1858
0.50	1.692	1.018	0.9290

由表中数据可以看出, ΔT_f 的实验值比理论计算值大, 这种偏差是由于电解质在溶液中的解离造成。计算电解质稀薄溶液的依数性时必须引入校正因子 i , i 又称为 van't Hoff 系数。

$$\Delta T_b = i K_b b_B \quad (2.7)$$

$$\Delta T_f = i K_f b_B \quad (2.8)$$

溶液越稀, i 越趋近于电解质解离出的正离子和负离子的总数。例如, 在极稀薄溶液中, AB 型电解质(如 KCl 、 KNO_3 、 CaSO_4 等)的 i 值趋近于 2; AB_2 或 A_2B 型电解质(如 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 等)的: 值趋近于 3。

2.3 溶液的渗透压力

2.3.1 渗透现象和渗透压力

图 2-6 是将一定浓度的稀薄溶液与纯溶剂用半透膜(semi-permeable membrane)分开的一种装置。从图 2-6(a)可以看到, 纯溶剂和溶液两者的液面高度是相等的; 一段时间后, 图 2-6(b)显示溶液一侧的液面上升, 说明溶剂分子不断地通过半透膜转移到溶液中, 这种溶剂分子通过半透膜进入到溶液中的自发过程称为渗透(osmosis)。不同浓度的两种溶液用半透膜隔开, 也有渗透发生。

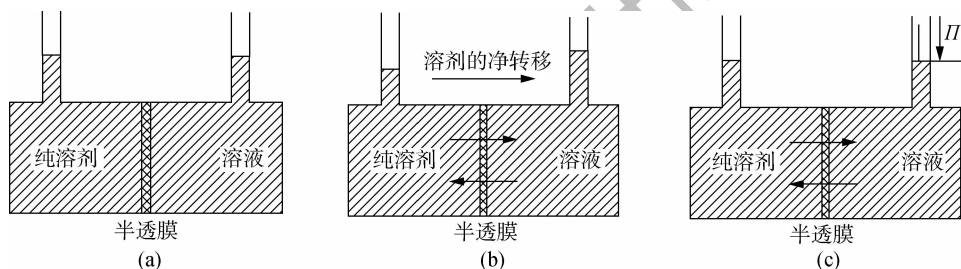


图 2-6 渗透的发生

半透膜的种类多种多样, 通透性也不相同。图 2-6 中的半透膜允许溶剂水分子透过。由于膜两侧单位体积内溶剂分子数不等, 单位时间内由纯溶剂进入溶液中的溶剂分子数要比由溶液进入纯溶剂的多, 所以膜两侧渗透速度不同, 结果是溶液一侧的液面上升。因此, 渗透现象的产生必须具备两个条件: 一是有半透膜存在, 二是半透膜两侧单位体积内溶剂的分子数不相等。

由于渗透作用, 溶液的液面上升, 水柱的静压力增大, 当单位时间内进出溶液和纯溶剂的水分子数目相等, 即达到了渗透平衡。渗透压力(osmotic pressure)的定义是: 将纯溶剂与溶液以半透膜隔开时, 为维持渗透平衡所向溶液上方施加的最小压力, 如图 2-6(c)。符号用 Π 表示, 单位是 Pa 或 kPa。

溶液的渗透压力具有依数性质。如果半透膜两侧溶液的浓度相等, 则渗透压力相等, 这两种溶液互称为等渗溶液(isotonic solution)。渗透压力不相等的两种溶液, 渗透压力相对高者称为高渗溶液(hypertonic solution), 渗透压力相对低者称为低渗溶液(hypotonic solution)。

2.3.2 溶液的渗透压力与浓度及温度的关系

1886 年荷兰物理化学家 Van't Hoff 通过实验得出稀薄溶液的渗透压力与溶液浓度、绝对温度的关系:

$$\Pi V = n_B RT \quad (2.9)$$

$$\Pi = c_B RT \quad (2.10)$$

上两式中 R 为气体常数, T 为绝对温度。对稀薄溶液

$$\Pi = b_B RT \quad (2.11)$$

van't Hoff 公式的意义是, 一定温度下, 溶液的渗透压力与溶液的浓度成正比。也就是说, 渗透压力与单位体积溶液中溶质质点的数目成正比, 而与溶质的本性无关。

例 将 2.00g 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)溶于水, 配成 50.0mL 溶液, 求溶液在 37℃ 时的渗透压力。

解 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 的摩尔质量为 $342g \cdot mol^{-1}$, 则

$$c(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{n}{V} = \frac{2.00g}{342g \cdot mol^{-1} \times 0.0500L} = 0.117mol \cdot L^{-1}$$

根据(2.10)式: $\Pi = c_B RT$, 其中气体常数 R 的单位

$$\begin{aligned} [R] &= J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = Pa \cdot m^3 \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \\ &= 10^3 Pa \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = kPa \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

$$\therefore \Pi = 0.117mol \cdot L^{-1} \times 8.314kPa \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times (273+37)K = 302kPa$$

温度为 37℃, $0.117mol \cdot L^{-1}$ 的蔗糖溶液产生的渗透压力为 302kPa, 相当于 30.8m 水柱高的压力, 充分表明渗透压力是一种强大的推动力。

对于电解质稀薄溶液产生的渗透压力, 计算公式校正为:

$$\Pi = i c_B RT \quad (2.12)$$

例 临床上常用的生理盐水是 $9.0g \cdot L^{-1}$ 的 NaCl 溶液, 求溶液在 37℃ 时的渗透压力。

解 NaCl 在稀薄溶液中完全解离, $i \approx 2$, NaCl 的摩尔质量为 $58.5g \cdot mol^{-1}$

根据 $\Pi = c_B RT$:

$$\Pi = \frac{2 \times 9.0g \cdot L^{-1} \times 8.314kPa \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 310K}{58.5g \cdot mol^{-1}} = 7.9 \times 10^2 kPa$$

利用稀薄溶液的依数性可以测定溶质的相对分子质量。但对蛋白质等高分子化合物, 用渗透压力法测定其相对分子质量比凝固点降低法灵敏, 而且可在常温下进行, 不损害生物样品。

2.3.4 渗透压力的意义

1. 渗透作用与生理现象

医学临床常用 $c(NaCl)$ 为 $0.15 mol \cdot L^{-1}$ 的氯化钠溶液和 $c(C_6H_{12}O_6)$ 为 $0.28mol \cdot$



L^{-1} 的葡萄糖溶液，因为这两种溶液对应于血浆渗透压力而言都是等渗溶液。

(1) 等渗、低渗和高渗溶液图 2-7 显示红细胞在不同浓度 NaCl 溶液中的形态变化说明渗透作用。

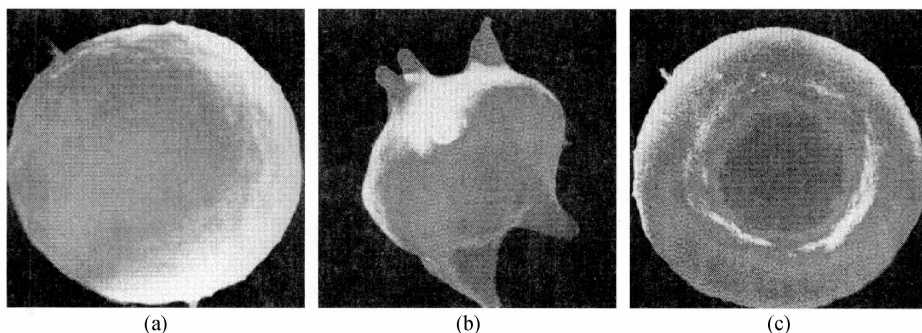


图 2-7 红细胞在不同浓度 NaCl 溶液中的形态变化

在(a) $7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中，若将红细胞置于浓度相对较低的 NaCl 溶液中，如 $c(\text{NaCl}) = 7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，显微镜下可观察到红细胞形态发生变化。红细胞逐渐充盈、胀大以致破裂，释放出红细胞内的血红蛋白使溶液染成红色，医学上将这一过程称为细胞溶血(hemolysis)，如图 2-7(a)所示。溶血的原因是细胞内液与细胞外的 NaCl 溶液渗透压力不相等，细胞内液的渗透压力高于细胞外液，细胞外液的水向细胞内渗透所致，细胞外的 NaCl 溶液被称之为低渗溶液。

若将红细胞置于较高浓度的 NaCl 溶液中，如 $c(\text{NaCl}) = 2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，红细胞形态的变化是逐渐皱缩，如图 2-7(b)所示，并可能聚结成团块。此现象若发生在血管内将产生“栓塞”。红细胞皱缩的原因依然是细胞膜两侧溶液的渗透压力不相等，细胞内液的渗透压力低于细胞外的 NaCl 溶液，红细胞内的水向外渗透引起。细胞外 NaCl 溶液被称之为高渗溶液。

若将红细胞置于生理盐水中， $c(\text{NaCl}) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，观察到红细胞形态基本不变，如图 2-7(c)所示。细胞既不膨胀也不皱缩。因为生理盐水的渗透压力与红细胞内液的渗透压力相等，细胞内液与细胞外液处于渗透平衡状态。

临床上除了用等渗溶液外，也有使用高渗溶液的情况。如 $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ 为 $2.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液，使用目的主要是纠正低血糖情况。

(2) 渗透浓度医学上定义溶液的等渗、低渗和高渗是以血浆的总渗透压力为标准的。定义体液中能够产生渗透效应的溶质粒子(分子、离子)统称为渗透活性物质。根据国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)临床化学部和国际临床化学联合会推荐，渗透活性物质的浓度表达可以使用渗透浓度(osmotic concentration)，单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，符号记作 c_{os} 。

渗透压力是稀薄溶液的依数性质，van't Hoff 定律又可以这样认为，在一定温度下，稀薄溶液的渗透压力与渗透浓度成正比，与溶质的本性无关。数学表达式为

$$\Pi = c_{\text{os}} RT \quad (2.13)$$

由于体液中渗透活性物质的物质的量相对较小, 渗透浓度单位为又常表示为“ $\text{m mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ”。

例 计算医院补液用的 $50.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液和 $9.00\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液(生理盐水)的渗透浓度(以 $\text{m mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)。

解 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)的摩尔质量为 $180\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $50.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶液的渗透浓度为

$$c_{\text{os}} = \frac{50.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}}{180\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} = 278\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

NaCl 的摩尔质量为 $58.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, NaCl 溶液中渗透活性物质为 Na^+ 和 Cl^- 。
 $9.00\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液的渗透浓度为:

$$c_{\text{os}} = \frac{9.00\text{g} \cdot \text{L}^{-1}}{58.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} \times 2 = 308\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

血浆中渗透活性物质所产生的渗透压力遵守稀薄溶液依数性质。实验求得血浆的凝固点下降值为 0.553°C , 据此求得血浆的渗透浓度为 $297\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所以临床上规定渗透浓度在 $280 \sim 320\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液为等渗溶液。表 2-5 列出了正常人血浆、组织间液和细胞内液中各种物质的浓度。

表 2-5 正常人血浆、组织间液和细胞内液中各种物质的渗透浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

渗透活性物质	血浆中 浓度	组织间液 中浓度	细胞内液 中浓度	渗透活性物质	血浆中 浓度	组织间液 中浓度	细胞内液 中浓度
Na^+	144	37	10	肌肽			14
K^+	5	4.7	141	氨基酸	2	2	8
Ca^{2+}	2.5	2.4		肌酸	0.2	0.2	9
Mg^{2+}	1.5	1.4	31	乳酸盐	1.2	1.2	1.5
Cl^-	107	112.7	4	三磷酸苷			5
HCO_3^-	27	28.3	10	一磷酸己糖			3.7
HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-	2	2	11	葡萄糖	5.6	5.6	
SO_4^{2-}	0.5	0.5	1	蛋白质	1.2	0.2	4
磷酸肌酸			45	尿素	4	4	4
				c_{os}	303.7	302.2	302.2

2. 晶体渗透压和胶体渗透压

人体的体液包含大量的水和溶解物质。根据体液存在的部位分为细胞内液和细胞外液两部分。细胞外液又分为组织液和血浆两类。组织液指的是存在于组织细胞周围的组织间隙中的液体。它是细胞内液和血浆之间进行物质交换的媒介。血浆是血液的液体部分, 其中水分占 $90\% \sim 92\%$, 血浆蛋白、电解质、酶类、激素类、胆固醇和其他营养素等占 $8\% \sim 10\%$ 。

人体血浆渗透压力约为 773kPa , 由血浆晶体渗透压力和血浆胶体渗透压力两者构成。

由于细胞膜和毛细血管壁通透性不同,所以晶体渗透压力与胶体渗透压力表现出不同的生理作用。

(1)晶体渗透压力(crystalloid osmotic pressure)血浆中的小分子晶体物质(主要是氯化钠、其次是碳酸氢钠和葡萄糖、尿素等)形成的渗透压力称为血浆晶体渗透压力,约为705.6kPa。血浆晶体渗透压力的主要作用是维持细胞内外水盐平衡,对保持细胞正常形态和细胞膜的完整性方面起着重要的作用。

细胞膜对膜内、外两侧分子和离子的通透性具有选择性。正常情况下,细胞内外晶体物质的浓度相等,晶体渗透压相等,细胞内外水的交换保持着动态平衡,细胞形态保持基本不变。

如果人体缺水,细胞外液中电解质的浓度相对升高,导致晶体渗透压力增大。细胞内液的水分子通过细胞膜向外渗透,造成细胞内失水。若大量饮水或静脉输入过多的溶液,细胞外液电解质的浓度就会降低,晶体渗透压力可能减小。这时,细胞外液水分子将透过细胞膜进入细胞内液,严重时可产生水中毒。日常生活中向高温作业的工人供给含电解质类物质的汽水,就是为了保持细胞外液晶体渗透压力的相对恒定,以免影响细胞的形态和功能。

晶体物质比较容易通过毛细血管壁,因此,血浆和组织间液两者之间的晶体渗透压力基本相同。

(2)胶体渗透压力(colloidal osmotic pressure)血浆中的大分子物质(蛋白质、核酸)形成的渗透压力称为胶体渗透压力,其数值较小,约为2.93~4.00kPa。

血浆与组织间液中某些成分之间的交换是透过毛细血管进行的。血浆胶体渗透压的主要作用是调节血管内外水分和小分子物质的分布,对组织间液回流进入毛细血管产生压力,维持血浆与组织液之间的液体平衡。在正常情况下,血浆胶体渗透压和其他因素一起使毛细血管内外的水分交换保持动态平衡,维持血浆容量和组织液容量的相对稳定。

如果由于疾病造成血浆蛋白减少,血浆胶体渗透压降低,血浆中的水分子和小分子溶质就会过多的透过毛细血管壁进入组织间液,造成组织间液增多而血液容量降低,这是形成水肿的原因之一。临床上对大面积烧伤或失血过多等原因造成血容量下降的患者进行补液时,考虑到这类患者血浆蛋白损失较多,除补充电解质溶液外还要输入血浆或右旋糖酐,以恢复血浆的胶体渗透压力并增加血容量。

3. 体液渗透压力的测定

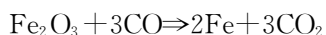
直接测定溶液的渗透压力比较困难,而测定溶液的凝固点降低比较方便。因此,临床上对血液、胃液、唾液、尿液、透析液、组织细胞培养液的渗透压力的测定,常用“冰点渗透压力计”,通过测定溶液的凝固点降低值进行推算。

冰点渗透压力计的主要部件有半导体制冷装置、高精度测温系统、过冷装置。渗透压力的测定步骤是:在冷槽中加入不冻液,打开冷却半导体制冷装置的水管;开电源预热;用渗透浓度为 $300\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $800\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl标准溶液校正仪器;取1mL体液样品置于试管,放入冷槽测定渗透压力,仪器自动显示结果。

第3章 化学热力学基础

热力学是研究自然界各种形式的能量之间相互转化的规律，以及能量转化对物质的影响的科学。把热力学的基本原理用来研究化学现象以及和化学有关的物理现象的科学就叫做化学热力学。

我们知道，高炉炼铁的主要反应是：



但是在高炉出口的气体中发现还有体积分数为 0.22~0.28 的 CO 存在，以前推想此反应之所以不完全，可能是由于 CO 与铁矿石接触的时间不够，以致没有充分地进行反应。为此，曾花费大量的资金去加高炉身，但事与愿违，CO 的含量并未减少。后来经过化学热力学的计算，才搞清楚在高炉中上述反应是不可能进行到底的，即使反应达到平衡，炉气中仍然会含有大量的 CO。它启示我们，追求把 CO 反应完全是徒劳的，在工程技术上可以走开发利用高炉煤气的路线，仍可充分利用自然资源。

又如，在燃料用煤里加入适量的 CaO，它可与煤中硫分燃烧产生的 SO₃ 反应，生成固态的 CaSO₄，从而把有害气体 SO₃ 固定在炉渣中，减轻空气污染。通过化学热力学的计算可以断定，在煤燃烧的温度下自动发生的反应是固定硫分生成 CaSO₄，而不必担心是否会发生类似 CaCO₃ 的分解反应。上述两例，充分说明了化学热力学理论的科学预见性，在实践上有重大的指导意义。

化学热力学研究的内容主要包括以下两个方面：

1. 化学和物理变化中的能量转换问题。以热力学第一定律为基础，计算化学和物理变化中的热效应，常称热化学。
2. 化学和物理变化进行的方向和限度。以热力学第二定律为基础，通过它判断化学、物理过程的方向；引用热力学数据计算反应的平衡常数，确定过程进行的限度。

在由实践中总结出来的三个热力学基本定律的基础上经逻辑推理，结合数学运算得出不同条件下的内在规律。利用实验测得的数据，应用热力学的规律可进行许多计算，解决实际问题。

由于化学热力学的研究对象是宏观的由大量质点组成的体系，因此其结论具有统计意义，不适用于个别原子、分子。其次，它只需知道被研究对象的始态和终态以及变化时的条件就可进行相应的计算，不需考虑物质的微观结构和反应机理。此外，热力学的研究不涉及速率问题。所以化学热力学解决了一定条件下反应的可能性问题，至于如何把可能变成现实，还需要其他研究的配合。在化学学科领域里，化学热力学、化学动力学和物质结构理论加在一起就组成了近代化学的三大基本理论。

3.1 基本概念

3.1.1 体系与环境

为了明确讨论的对象，人为地将所研究的这部分物质或空间与其周围的物质或空间分开。被划分出来作为研究对象的这部分物质或空间，称为体系。体系以外与其密切相关的其他部分，称为环境。

根据体系与环境间的关系，可将体系分为三种类型：

敞开体系：体系与环境间既有物质交换，又有能量交换。

封闭体系：体系与环境间没有物质交换，只有能量交换。

孤立体系：体系与环境间既无物质交换，也无能量交换。

封闭体系是化学热力学研究中最常见的体系。除非特别说明，下面讨论的体系一般指的是封闭体系。至于孤立体系，它只是科学上的抽象，绝对的孤立体系是不存在的。

3.1.2 体系的性质

质量、体积、温度、压力、密度、组成等体系的一切宏观性质叫做体系的热力学性质，简称体系的性质，按其特性可分为两类：

广度性质(又称容量性质)：这类性质的量值与体系中物质的量成正比。如体积、质量、热容量等都是体系的广度性质。体系的总质量是组成该体系各部分质量之和。在等温、等压下将体积 V_1 的气体与体积 V_2 的气体混合起来，其总体积等于 $V_1 + V_2$ 。所以，整个体系的某种广度性质在一定条件下，其量值等于体系中各部分该种性质量值的总和，即具有加和性。

强度性质：这类性质的量值取决于体系的自身特性，与体系物质的量无关。如温度、压力、密度、粘度等即是体系的强度性质。它与广度性质不同，一般不具有加和性。

3.1.3 体系的状态与状态函数

要描述一个体系，就必须确定它的温度、体积、压力、组成等一系列物理、化学性质。这些性质的总和，就确定了体系的状态。所以通常说的体系的状态就是体系的物理性质和化学性质的综合表现。

体系的状态一定，体系的各个物理、化学性质都具有相应于该状态的确定的量值，与体系到达该状态前的经历无关。当体系的任何一个性质有了变化时，体系也就由一种状态转变为另一种状态。体系的性质和状态间，存在着——对应的关系，也就是说存在着一定的函数关系。体系的每一个物理、化学性质都是状态的函数，简称状态函数。常见的温

度、压力、体积、浓度以及以后要讨论的内能、焓等都是状态函数。

状态函数有两个重要的特性：

1. 体系的各状态函数之间是互相联系的。如理想气体的状态方程式为 $pV=nRT$ ，当 n ， T ， p 确定后， V 也就随之确定了。

2. 当体系由一种状态转变到另一种状态时，状态函数的变化量(增量)只决定于体系发生变化前的状态——始态和变化后的状态——终态，而与变化的途径无关。

例如，我们讨论一定量的理想气体的状态变化，它由始态 $T_1=273\text{K}$ ， $p_1=1\times 10^5\text{Pa}$ ， $V_1=2\text{m}^3$ 变成终态 $T_2=273\text{K}$ ， $p_2=2\times 10^5\text{Pa}$ ， $V_2=1\text{m}^3$ ，可以有下图所示两种不同的途径：

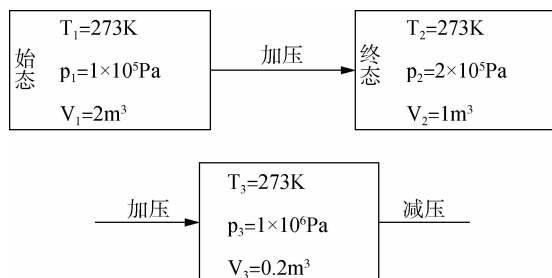


图 3-1 状态函数的变化与途径无关示意图

不论是由始态经过一次加压达到终态，还是先加压再减压分两步达到终态，只要始态和终态确定，状态函数(p ， V ， T)的增量就是一定的，即等于终态的状态函数值减去始态的状态函数值

$$\Delta p = p_2 - p_1 = 2 \times 10^5 \text{Pa} - 1 \times 10^5 \text{Pa} = 1 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 1 \text{m}^3 - 2 \text{m}^3 = -1 \text{m}^3$$

又如，高处的石头落到平地上，可以采取不同的下落方式：或者自由下落或者通过另一端系有重物的滑轮下落。只要石头下落的始态和终态的高度确定，它的势能变化就是相同的。所以势能也是一个状态函数。但是由于下落的方式不同，石头下落时做的功和放的热是不同的。自由下落时没有做功，放出较多的热量；而通过另一端系有重物的滑轮下落，它就可以举起重物做功，放出的热量就较少。可见，虽然石头的始态、终态都相同，由于下落的方式、途径不同，体系所做的功和放的热可以是不同的，因此功和热都不是状态函数。

3.2 热化学和焓

3.2.1 热力学第一定律

把能量守恒与转化定律用于热力学中即称热力学第一定律。在化学热力学中，研究的

对象是宏观静止体系, 不考虑体系整体运动的动能和体系在外力场中的势能, 只着眼于体系的内能(又称热力学能, 以符号 U 表示)。

在封闭体系中由始态(内能为 U_1)变到终态(内能为 U_2), 过程中从环境吸入热 Q , 对环境做功 W , 则根据能量守恒定律, 体系内能的变化

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (3.1)$$

式(3.1)就是热力学第一定律的数学表达式, 它表明此过程体系内能的增量等于体系所吸的热减去体系对环境所做的功。

(1) 内能 U (热力学能)

体系的内能即体系内部所有粒子除整体势能及动能外, 全部能量的总和。其中包括体系内各物质分子的动能、分子间相互作用的势能及分子内部的能量(即分子内部所有微粒运动的能量及粒子间相互作用能量之和)。由于粒子运动方式及相互作用极其复杂, 人们对此尚无完整的认识, 所以体系内能的绝对值是无法确定的。但内能既然是体系内部能量的总和, 它就是体系自身的性质, 只决定于其状态, 是体系状态的函数。体系处于一定的状态, 其内能应有一定的数值。

作为状态函数的内能, 其变化量也只取决于体系的始态和终态, 与变化的途径无关。例如体系从状态 A 变化到状态 B , 可以经过多种途径, 但因内能是状态函数, 内能的增量都是

$$\Delta U = U_B - U_A$$

虽然至今尚无法计算、测定内能的绝对值, 但任何过程内能的变化值 ΔU 则可通过测定热 Q 和功 W , 根据(3.1)式计算出来。

(2) 热 Q

体系与环境间由于存在温度差别而交换的能量称为热量, 简称热。

热不是体系的性质, 也就不是体系的状态函数。热总是与过程相联系的, 不能说体系含有多少热, 而只能说体系在某一过程中吸收或放出多少热。热用符号 Q 表示, 单位为 J 。热力学上规定:

$T_{\text{环境}} > T_{\text{体系}}$, 体系吸热(能量由环境传到体系), 定为正值, $Q > 0$;

$T_{\text{环境}} < T_{\text{体系}}$, 体系放热(能量由体系传到环境), 定为负值, $Q < 0$ 。

(3) 功 W

体系与环境间除热以外其他形式交换的能量都叫做功, 以 W 表示。

热力学中规定: 体系对环境做功时, 功为正值, $W > 0$; 环境对体系做功时, 功为负值, $W < 0$ 。

功的种类很多: 将橡皮拉长, 就做了拉伸功; 使气体发生膨胀或压缩, 就做了体积功(又称膨胀功); 电池放电时, 就做了电功……化学反应也往往伴随着做功。一般条件下发生的化学反应, 常遇到体积功。习惯上, 将体积功以外的非体积功称为有用功, 用 $W_{\text{有用}}$ 表示。

体积功的计算: 如图 3-2 所示, 设有一内盛气体的圆筒, 圆筒上方有一无摩擦、无质

量的活塞，其截面积为 A 。气体反抗恒定外力 $F_{\text{外}}$ ，使活塞移动了 Δl 的距离。这是一个反抗恒定外压力的膨胀过程，外压力 $p_{\text{外}} = F_{\text{外}}/A$ ，体系做功

$$W = F_{\text{外}} \cdot \Delta l = p_{\text{外}} \cdot A \cdot \Delta l$$

$$W = p_{\text{外}} \Delta V \quad (3.2)$$

式中， $\Delta V = A \cdot \Delta l = V_{\text{终}} - V_{\text{始}}$ ，气体体积的变化。气体膨胀， $\Delta V > 0$ ， $W > 0$ ，体系对环境做功；气体被压缩， $\Delta V < 0$ ， $W < 0$ ，环境对体系做功，也可以说体系对环境做负功。体系做功的多少与膨胀的途径有关。例如，理想气体的等温膨胀，虽然始、终态相同，一步膨胀至终态，所做的功最少。分步膨胀至终态，体系所做的功将增大；所分步骤越多，体系做的功越大。当分成无数步减压膨胀的极限情况，体系将做最大功。

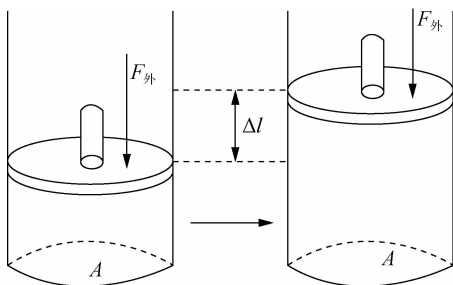


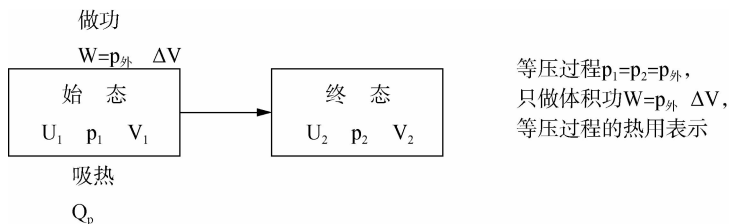
图 3-2 体积功计算示意图

综上所述，功和热都不是状态函数，而是在状态变化过程中体系与环境间交换的能量。换言之，功和热只有在过程中才出现，做功或放热的多少只有联系到某一具体的变化过程才能计算出来。过程进行完后，功和热就转变成体系或环境的内能。如果没有发生任何变化过程，也就没有功和热。

3.2.2 焓与化学反应的热效应

(1) 焓

在封闭体系中，若发生的是一个始态的压力等于终态的压力并等于环境的压力的等压过程，而且只做体积功，将引出热力学上很重要的状态函数——焓。通常，在敞口容器液体中的反应或恒定压力下的气体反应就是在这种条件下进行的。



由热力学第一定律 $Q = \Delta U + W$

在此条件下， $Q_p = U_2 - U_1 + p_{\text{外}} \Delta V = U_2 - U_1 + p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$

U , p , V 都是状态函数, 它们组合而成的 $U+pV$ 也应是状态函数。按上述方式组合的新的状态函数, 叫做焓, 用符号 H 表示,

$$H=U+pV \quad (3.3)$$

那么, 上面的等式可写成

$$Q_p=H_2-H_1=\Delta H \quad (3.4)$$

式(3.4)表示, 在封闭体系中当发生只做体积功的等压过程时, 体系与环境交换的热量 Q_p 等于体系的焓变 ΔH 。

焓 H 在化学热力学中是一个很重要的物理量, 可以从以下几个方面来理解它的意义和性质:

1) 焓是状态函数。焓的定义式为 $H=U+pV$, 其中 U , p , V 都是状态函数, 状态一定它们都有确定的量值, H 就应随之而定了。焓是复合的状态函数, 具有能量的量纲。它和内能一样, 其绝对值至今尚无法确定。

2) 在封闭体系中发生只做体积功的等压过程, 这一特定条件下 $\Delta H=Q_p$ 。吸热过程 $Q_p>0$, $H_{\text{终}}>H_{\text{始}}$, $\Delta H>0$, 焓增; 放热过程 $Q_p<0$, $H_{\text{终}}<H_{\text{始}}$, $\Delta H<0$, 焓减。

3) 焓 H 是体系的广度(容量)性质, 它的量值和物质的量有关, 具有加和性。

4) 对一定量的某物质而言, 由于由液态变为气态必须吸热, 所以气体的焓值要大于液态的焓值, 同理液态的焓值又高于固态。即

$$H(g)>H(l)>H(s)$$

一定量的某物质, 由低温上升到高温状态, 要吸收热量, 焓值要增大。

$$H(\text{高温})>H(\text{低温})$$

5) 对于化学反应, 等压过程的热量 Q_p 等于体系的焓变

$$Q_p=\Delta H=H_{\text{生成物}}-H_{\text{反应物}}$$

$H_{\text{生成物}}>H_{\text{反应物}}$, $\Delta H>0$, 即体系吸收热量使焓值增加, 为吸热反应。

$H_{\text{生成物}}<H_{\text{反应物}}$, $\Delta H<0$, 即体系放出热量使焓值降低, 为放热反应。

6) 当过程反向进行时, ΔH 要改变符号。如

$$\Delta H(\text{正})=H_2-H_1$$

$$\Delta H(\text{逆})=H_1-H_2=-\Delta H(\text{正})$$

正过程与逆过程的焓变数值相等, 符号相反。所以在化学反应中, 正反应与逆反应的焓变亦是数值相等而符号相反。

(2) 热效应

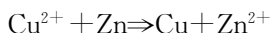
体系在物理的或化学的等温等压或等温等容过程中, 不做非体积功时所吸收或放出的热(热量)叫做此过程的热效应。

这里, 应当注意:

第一, 要求此过程是 $T_{\text{始}}$ 等于 $T_{\text{终}}$, 并等于环境温度的等温过程。因为无论过程是吸热或放热, 体系的温度都可能发生变化。若体系吸热升温了, 测定时应让它降到起始温度; 若体系放热而降温了, 测定时则让它升到起始温度, 这样使测定的热效应有一个固定

的比较标准。否则，热效应的测定值就会随体系有不同的最终温度而变化不定。

第二，由于热不是状态函数，和变化的途径有关，虽然始终态相同但若途径不同，吸收或放出的热是不相等的。如化学反应



直接在试管里进行和把它组成原电池，所放出的热量是不同的。后者做了电功，途径不同。也正因为它做了非体积功——电功，这时过程的热就不叫热效应了。

可见，在热力学第一定律中讨论的热是广泛的，没有限制条件的。而经上述条件限制后的热才叫做热效应。热效应的符号仍与第一定律中热的符号一致，吸热为正，放热为负。

通常在大气压下发生的化学反应或物质聚集态的变化都是在等压下进行的，属于等压过程，这时过程的热效应就叫做等压热效应，用 Q_p 表示。由于等压热效应用得多，今后若未特别指明，所涉及的热效应都是指等压热效应。

热效应是热力学的重要数据，可以通过实验直接测定。实验室中可在保温杯式量热器中测定等压热效应。由于 $\Delta H = Q_p$ ，测定等压热效应也就测定了体系的焓变。

正因为大多数过程是在等压下发生的，且 $\Delta H = Q_p$ ，所以目前普遍地用焓变 ΔH 代替 Q_p ，表示等压过程的热效应。

一般的化学反应(reaction)的热效应记为 $\Delta_r H$ 。物质的熔化热记为 $\Delta_{\text{fus}} H$ ，凝固热记为 $\Delta_{\text{sol}} H$ ，同一物质相同温度下 $\Delta_{\text{fus}} H = -\Delta_{\text{sol}} H$ 。物质的气化热记为 $\Delta_{\text{vap}} H$ ，凝结热记为 $\Delta_{\text{coa}} H$ ，同一物质相同温度下 $\Delta_{\text{vap}} H = -\Delta_{\text{coa}} H$ 。物质的升华热记为 $\Delta_{\text{sub}} H$ 。

在密闭容器中发生的反应，体积不变，是等容过程。根据热效应的定义，过程中不做非体积功，只做体积功。而等容过程 $\Delta V = 0$ ， $W_{\text{体}}$ 也等于 0，所以 $W = 0$ 。

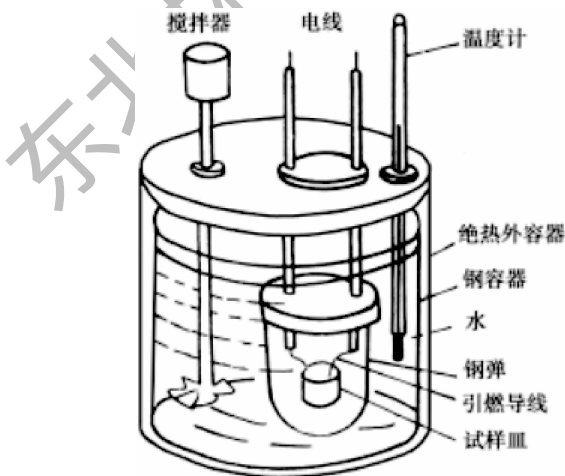


图 3-3 弹式量热计示意图

由第一定律， $\Delta U = Q - W$

所以

$$\Delta U = Q_V \quad (3.5)$$

(3.5)式中, 热 Q 用 Q_V 表示, 右下角字母 V 表示等容过程, 以与其他过程的热(量)相区别, Q_V 叫做等容热效应。(3.5)式的意义是, 在等容条件下, 过程的热效应等于体系内能的变化。实验室中, 可在密闭的弹式量热计中测定过程的等容热效应, 也就测定了体系内能的增量 ΔU 。

(3) 化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m$

1) 热力学标准态与 $\Delta_r H$

在热力学中, 为了有一个比较的基准, 指定 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 为标准压力, 记为 p 。把体系中各固体、液体物质都是处于 p 下的纯物质, 气体则是在 p 下表现出理想气体性质的纯气体状态称为热力学标准态。

标准状态下化学反应的焓变称为化学反应的标准焓变, 用 $\Delta_r H$ 表示。下标“r”表示一般的化学反应。应当说明, 温度不是标准状态的规定条件, 但由于许多重要数据都是在 298.15 K 时测定的, 故常用 298.15 K 下的标准焓变, 记为 $\Delta_r H(298.15 \text{ K})$ 。因为在大气压下发生的化学反应常是只做体积功的等压过程, 此时等压热效应 $Q_p = \Delta H$, 故常用焓变 $\Delta_r H(298.15 \text{ K})$ 来表示化学反应的热效应, 书写热化学方程式。

标示出了化学反应过程中热效应的化学反应方程式, 称为热化学方程式。例如

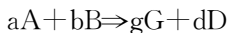


它表示在标准状态下, 298.15 K 时在上述化学反应中, 当 2 mol 的 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 1 mol 的 $\text{O}_2(\text{g})$ 完全作用生成 2 mol 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 焓变为 -571.7 kJ , 或说成放热 571.7 kJ 。在考察一个化学反应具体地放出(或吸收)多少热量时, 显然是与反应进行的程度大小密切相关。仍以氢气与氧气在 298.15 K 标准状态下反应生成水(液态)的反应为例, 当 0.2 mol 的 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 0.1 mol 的 $\text{O}_2(\text{g})$ 完全作用生成 0.2 mol 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时, 按上述计量方程式分析, 焓变只有 -57.17 kJ , 因为反应进行的程度较小, 仅为前者的 $1/10$ 。

2) 反应进度

反应进度是描述反应进行程度的物理量, 用符号 ξ 表示。

某一给定反应, 其平衡了系数的反应方程式又称化学反应的计量方程。对一般的化学反应



反应进行过程中, 反应物减少、产物增加的物质的量是按 a, b, g, d 的比例发生的。

定义, $v_A = -a, v_B = -b, v_G = g, v_D = d$, 称为物质 A, B, G, D 的化学计量数。正因为它是计量方程, 任意物质的变化量与其计量数是成正比的, 其比值以 ξ 示之, 称为给定反应进行到此状态时的反应进度, 表示为

$$\xi = \frac{\Delta n_A}{v_A} = \frac{\Delta n_B}{v_B} = \frac{\Delta n_G}{v_G} = \frac{\Delta n_D}{v_D}$$

式中 $\Delta n_A, \Delta n_B, \Delta n_G, \Delta n_D$ 分别表示 A, B, G, D 物质的量的变化。计算反应进度, 无论选取反应物或产物, 无论选取哪一种物质, 反应进度都具有相同的数值, 与计量方程

式中物质种类的选择无关。 ξ 的量纲与物质的量 n 的量纲相同, 为 mol。谈到 ξ 的具体量值, 必同时指出其计量方程。

一般地, 以 B 表示反应中的任一物质, 反应进度

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\{n_B(\xi) - n_B(0)\}}{\nu_B} \quad (3.6)$$

式中, $n_B(\xi)$ 和 $n_B(0)$ 分别表示反应进度为 ξ 和反应进度为零(即反应未开始)时, 反应中 B 物质的物质的量。

当反应刚开始时, $n_B(\xi) = n_B(0)$, $\Delta n_B = 0$, $\xi = 0$, 反应进度为零。

当反应进行到 $\Delta n_B = \nu_B \text{ mol}$ 时, $\xi = \nu_B \text{ mol} / \nu_B = 1 \text{ mol}$ 。称为发生了一个单位的反应, 或 1mol 的反应。

任意两个状态之间, 发生有限量的变化时, 反应的进度变(化)为

$$\begin{aligned} \Delta \xi &= \xi - \xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} - \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} \\ &= \frac{n_B(\xi) - n_B(\xi)}{\nu_B} \\ \Delta \xi &= \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \end{aligned} \quad (3.7)$$

对微小变化, 则

$$d\xi = dn_B / \nu_B \quad (3.8)$$

3) 化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m$

在标态下, 发生了 1mol 的化学反应的焓变称为化学反应的标准摩尔焓变。在 $\Delta_r H_m$ 符号中的 m 即表示发生了 1mol 的反应, 反应进度为 1mol 的意思。 ΔH 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

常用 298.15K 下的数据, 298.15K 下化学反应的标准摩尔焓变记为 $\Delta_r H_m(298.15\text{K})$ 。

由于化学反应的进度与计量方程密切相关, 所以 $\Delta_r H_m$ 的量值与热化学方程式的书写方法是联系在一起的。例如



由于计量方程不同, 虽然都称它们发生了 1mol 的反应, 但按第 2 个计量方程, 参加反应的物质的量为第 1 个计量方程的 2 倍, 焓变也为它的 2 倍。

在用 $\Delta_r H_m$ 准确计入学值的热化学方程式中, 应当标明物质的聚集态, 甚至晶型。

根据焓的状态函数的性质, 过程反向进行, ΔH 要变号, 所以

$$\Delta_r H_m(\text{正反应}) = -\Delta_r H_m(\text{逆反应})$$

4) 化学反应摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 的测定

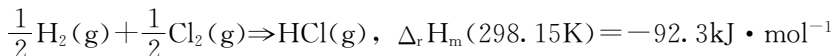
在实验室里, 先由量热法测定 Q_p , 即 $\Delta_r H$ (因为 $\Delta H = Q_p$); 由主观加入反应的物质的量算出 Δn_B 。根据给定的计量方程确定 ν_B 。即可由下式

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\Delta \xi} = \frac{\nu_B \Delta_r H}{\Delta n_B} \quad (3.9)$$



(4) 标准生成焓 $\Delta_f H_m(298.15\text{K})$

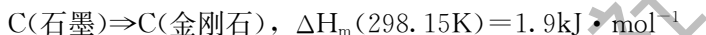
在标准状态下, 由参考态单质生成 1mol 某物质的化学反应标准摩尔焓变, 称为该物质的标准生成焓, 温度常选取 298.15K, 用 $\Delta_f H_m(298.15\text{K})$ 表示。例如:



那么, $\text{HCl}(\text{g})$ 的标准生成焓 $\Delta H(298.15\text{K}) = -92.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

可见一个化合物的标准生成焓并不是这个化合物焓的绝对值, 而是相对于生成它的参考态单质焓的相对值。

根据上述定义, 所有参考态单质的标准生成焓都等于零。因为它们自己生成自己, 没有发生变化, 也就没有焓变。但非参考态单质的 $\Delta_f H_m(298.15\text{K})$ 不为零, 如金刚石, $\Delta H(298.15\text{K}) = 1.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它表示下列反应的焓变, 由于石墨选定为参考态, 所以

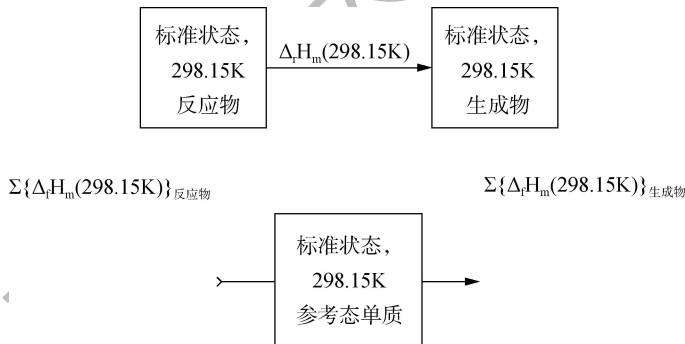


同一物质的不同聚集态, 它们的标准生成焓也是不同的, 应予注意。如 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m(298.15\text{K}) = -241.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m(298.15\text{K}) = -285.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

一般来说, 常见单质、化合物的生成焓有一定的标准, 通过它们可以计算出由这些物质参加的许多化学反应(或物态变化)的焓变。

(5) 由 $\Delta_f H_m$ 计算 $\Delta_r H_m$ 的一般式

设计如下反应过程:



设定标准状态 298.15K 下参考态单质为始态, 标准状态 298.15K 下生成物为终态。由始态到终态可经两条不同的路径。其一, 由参考态单质先结合成反应物, 再由反应物转变为生成物; 其二, 由参考态单质直接结合为生成物。由于焓是状态函数, 其增量——焓变只与始、终态有关而与途径无关。相同的始、终态, 两条途径的焓变应当是相等的, 即

$$\sum \{\Delta_f H_m(298.15\text{K})\}_{\text{反应物}} + \Delta_r H_m(298.15\text{K}) = \sum \{\Delta_f H_m(298.15\text{K})\}_{\text{生成物}}$$

$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) = \sum \{\Delta_f H_m(298.15\text{K})\}_{\text{生成物}} - \sum \{\Delta_f H_m(298.15\text{K})\}_{\text{反应物}}$$

给定反应 $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + d\text{D}$

式中 A, B, G, D 表示物质的化学式, a, b, g, d 为化学式前的系数。略去 298.15K 不予记入, 反应的标准摩尔焓变

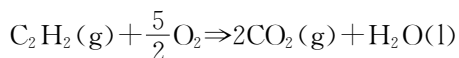
$$\Delta_r H_m = \{g\Delta_f H_m(G) + d\Delta_f H_m(D)\} - \{a\Delta_f H_m(A) + b\Delta_f H_m(B)\} \quad (3.10)$$

采用计量方程中物质的化学计量数表示, 则更为简明

$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) = \sum v_B \Delta_f H_m(B, 298.15\text{K}) \quad (3.11)$$

例 查出物质标准生成焓的数据, 计算乙炔完全燃烧的反应标准摩尔焓变。

解: 先写出 1mol 乙炔完全燃烧的化学计量方程, 再从附表中查出有关各物质的 $\Delta_f H_m$ (298.15K), 为避免失误, 将它们分别整齐地列在各物质的化学式下面



$$\Delta_f H_m(298.15\text{K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 226.8 \quad 0 \quad -393.5 \quad -285.9$$

根据(3.10)式得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(298.15\text{K}) &= -1 \times 226.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times (-393.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &\quad + 1 \times (-285.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1300 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(6) 盖斯定律

瑞士籍俄国化学家盖斯(Г. И. Гесс)在热力学定律建立之前, 从分析大量热效应实验出发, 提出了一条重要规律: 总反应的热效应只与反应的始终态(包括温度、反应物和生成物的量及聚集态等)有关, 而与变化的途径无关。也可说成, 一个反应无论是一步完成或是分几步完成, 它们的热效应是相等的。总反应的热效应等于各分步反应热效应之和。

此定律适用于等压热效应或等容热效应。在等压、只做膨胀功的条件下, $\Delta H = Q_p$; 在等容条件下, $\Delta U = Q_v$ 。而 H 与 U 都是状态函数。 ΔH 与 ΔU 只与始终态有关而和变化的途径无关。可见 Гесс 定律是热力学第一定律的特殊形式和必然结果。

根据盖斯定律可以由已经测得的一些化学反应的热效应(焓变)来间接计算另外一些难于用实验直接测定的反应的热效应。还可以把热化学方程式像代数式一样地进行运算, 所得新反应的焓变(热效应)就是各分步反应焓变进行相应代数运算的结果。

(7) 标准燃烧焓与燃料的化学评价

在标准态下, 298.15K 时, 1mol 物质完全燃烧时的焓变称为该物质的标准燃烧焓或标准燃烧热, 用 $\Delta_c H$ 表示。所谓完全燃烧, 是规定其燃烧的最终产物, 碳燃烧为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、氢燃烧为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。本质上讲, 物质的标准燃烧焓, 就是标准态下, 1mol 该物质在 298.15K 下发生的完全燃烧反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m(298.15\text{K})$ 。

由于燃烧焓规定该物质为 1mol(反应物), 基准相同, 故可以由燃烧焓来比较 1mol 物质燃烧的放热能力, 负值越大(或代数值越小), 放热越多。表 3-1 中列出了若干常见有机化合物的标准燃烧焓。

表 3-1 若干常见有机化合物的标准燃烧焓

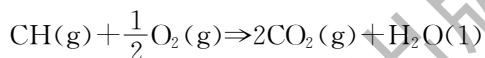
物质	$\Delta_c H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	物质	$\Delta_c H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	物质	$\Delta_c H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-890.31	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-726.5	甲酸	-254.6

续表

物质	$\Delta_c H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	物质	$\Delta_c H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	物质	$\Delta_c H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	-1 411.0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-1 366.8	乙酸	-874.5
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	-1 299.6	正丙醇(l)	-2 019.8	苯酚	-3 053.5
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-1 559.8	乙醚(l)	-2 751.1	甲酸甲酯	-979.5
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-2 219.9	$\text{HCHO}(\text{g})$	-570.78	蔗糖	-5 640.9
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$	-2 085.5	乙醛	-1 166.4	甲胺	-1 060.6
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	-3 267.5	丙酮	-1 790.4	尿素	-631.66

若将同为气体的燃料作比较, 则 $\Delta_c H$ 负值越大, 该气体燃料单位体积燃烧时产生的热量越多。若从单位质量的燃料所能产生的热量作比较, 则应除以摩尔质量, 相对分子质量小的可能单位质量燃料所产热量较高。

乙炔的燃烧反应



$$\Delta_r H_m = -1299.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

放热是较多的, 若考虑到相对分子质量 $M_r = 26.016$ 很小, 除以摩尔质量

$$\frac{-1299.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{26.016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -49.95 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

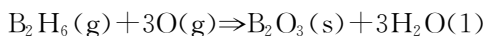
每克乙炔燃烧发热量达 49.945 kJ, 这是很大的。乙炔与氧混合物燃烧火焰温度可达 3 000~3100℃, 它在金属的气焊、气割加工中得到广泛的应用。

需要指出的是, 许多可燃性气体在与空气或氧气混合时, 在一定的体积分数范围内, 由于燃烧反应速率极快、释放的热量难以及时传走, 故使周围的空气迅速升温, 反应剧烈, 发生爆炸。因此使用可燃性气体时, 应对安全给予高度的重视。

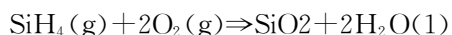
从公式(3.10)计算化学反应焓变的通式来分析, 若希望燃烧反应放出较多的热, $\Delta_r H_m$ 有较大的负值, 则要求燃烧反应产物的标准生成焓 $\Delta_f H_m$ 负值越大越好; 燃烧反应的反应物(燃料)的标准生成焓 $\Delta_f H_m$ 负值要小, 甚至为正值更好。

硼的氢化物——硼烷, 硅的氢化物——硅烷, 它们的标准生成焓 $\Delta_f H_m$ 为正值, 相对分子质量较小, 燃烧时可提供较大的热量, 称之为高能燃料。

例如, 硼乙烷 $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$, $\Delta_f H_m = +36.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 硅烷 $\text{SiH}_4(\text{g})$, $\Delta_f H_m = +34.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 都有较大的正值。燃烧产物 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{SiO}_2(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m$ 又有较大的负值。所以反应放热很大。

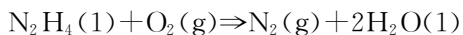


$$\Delta_r H_m = -2026.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

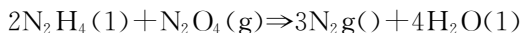


$$\Delta_r H_m = -1516.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

联氨[N₂H₄(l)]又称肼，它及由它派生的一系列衍生物都是用得较成功的一大类高能燃料。肼的 $\Delta_f H_m$ 为 $+50.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与氧或氧化物反应时，放出的热量大，且燃烧速率极快，产物稳定，无害，是很理想的液体高能燃料。例如

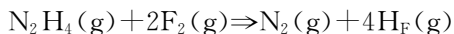


$$\Delta_r H_m = -631.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m = -1253.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

氧化剂中除氧和氧化物外，氟也常用，甚至放热更多，不过产物 HF 及 F₂ 都是腐蚀性极强的有毒物质，使用应注意安全。



$$\Delta_r H_m = -1135.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.3 化学反应的方向

在上一节里，把热力学第一定律用于化学领域，讨论了化学反应中的能量转换问题，我们能够通过焓变计算确已发生了的化学反应的热效应。例如



$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) = 402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

它告诉我们在 298.15K，标态下，1mol CaSO₄(s) 分解为 1mol SO₃(g) 和 1mol CaO(s) 时需吸收 402kJ 的热量；同一条件下，1mol SO₃(g) 与 1mol CaO(s) 化合则会放出同样数量的热量，仅此能量平衡转换而已。在某一给定条件下，究竟是自动发生 CaSO₄(s) 的分解反应还是 CaO(s) 吸收 SO₃(g) 的反应呢？第一定律没有提供这方面的信息，而这个问题对我们却很重要。下面将以热力学第二定律为核心讨论化学反应自发进行的方向和限度，引出两个十分重要的状态函数：吉布斯自由能和熵。

3.3.1 自发过程

留心观察，可以发现自然界中发生的过程都有一定的方向性。

热(量)自发地从高温物体传给低温物体。气体总是自发地从高压区流向低压区。水总是自发地从高水位的地方流向低水位的地方。而它们的逆过程却不会自动发生。

以上这些过程，无需外界干涉即可自动发生，所以叫做自发过程。这些自发过程虽然各自的表现形式不同，但都有某些共同的本质特征，即，它们都有明确的方向性，它们都是从非平衡态向平衡态的方向变化，过程进行的限度就是一定条件下的平衡态。而自发过程的逆过程一定是非自发过程。当然非自发过程也是可以发生的，不过这时外界(环境)要对体系做功。如利用水泵抽水做功，可以把水从低水位处送到高水位处；利用冷冻机做

功, 可使热量由低温体系流向高温环境。

对于一个自发过程, 只要合理设计就可以用来做功。如水从高水位处往下流, 可以推动水轮机做功。不过, 一旦达到平衡态, 水位差为零就不再继续做功了。

上述自发过程的例子中, 用温度差可以判断传热过程的方向和限度; 用水位差可以判断水流过程的方向和限度。对于大量的化学反应, 若也能找到一个普遍适用的判据来预言化学反应的方向和限度, 那将使我们对于化学变化规律的认识上升一个台阶, 有利于我们掌握规律利用自然和改造自然。

19 世纪中期, 美国科学家吉布斯(J. W. Gibbs)指出, 过程自发性的标准是它产生有用功的能力。他证明: 在恒温恒压下, 如果某一个反应可被利用来做有用功, 则该反应就是自发的; 如果某一个反应必须从环境吸收有用功才能进行, 则此反应就是非自发的。

如将 Zn 片放入盐酸中, 将会自动发生置换反应放出氢。若将此反应设计成伏打电池, 就会产生电流, 做有用功。又如氢与氧能自发地化合生成水。可以将此反应设计成燃料电池, 可做有用功, 现已将氢氧燃料电池用于载人宇宙飞船上。而其相反的逆过程, 则是非自发的, 水绝不会自发地分解成氢气和氧气。当然电解水可以制得氢气和氧气, 但此时环境要对它做功, 这就不是自发过程了。

3.3.2 吉布斯自由能

(1) 吉布斯自由能与自发过程

J. W. Gibbs 经过多年研究, 严密推导, 提出了一个状态函数——吉布斯自由能, 又称吉布斯函数, 用符号 G 表示。它反映了体系做有用功的能力。

体系处于一定的状态, 吉布斯自由能 G 有一定的量值。若两个状态之间吉布斯自由能 G 不等, 体系可自发地由吉布斯自由能高的状态 G_1 转变到吉布斯自由能低的状态 G_2 , 直至 $\Delta G=0$, 吉布斯自由能 G 的差别消失, 达到平衡为止。这与水位差存在时, 水自发地由水位高的地方流向水位低的地方十分相似。可以把吉布斯自由能 G 看作是体系的位函数(也有人把 G 叫做等温等压位), 把 ΔG 看作是过程自发进行的推动力。

在等温、等压只做体积功的条件下, 凡是体系吉布斯自由能减少的过程都能自发进行。这也是热力学第二定律的一种表达形式。

在等温、等压只做体积功的条件下, 体系由状态 1 转变到状态 2, 吉布斯自由能变 $G_2 - G_1 = \Delta G$ 与自发过程的关系是:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G < 0 \quad \text{此过程自发进行} \\ \Delta G = 0 \quad \text{体系处于平衡态} \\ \Delta G > 0 \quad \text{非自发过程} \end{array} \right\} \quad (3.12)$$

式(3.12)表明, 在等温、等压只做体积功的情况下, 体系如发生一个自发过程, 其吉布斯自由能变必小于零, 即体系的吉布斯自由能要减小; 当体系处于平衡态时, 体系的吉布斯自由能不再减小而保持某一最小值不变; 体系吉布斯自由能增加的过程是非自发过程, 只有在外界的帮助下, 对体系做功才会发生体系吉布斯自由能增加的过程。式(3.12)

又称吉布斯判据。

体系的吉布斯自由能越大，它自发地向吉布斯自由能小的状态变化的趋势就越大，此时体系的稳定性较差；反之，吉布斯自由能较小的状态稳定性较大。因此，吉布斯自由能也是体系稳定性的一种量度。

(2) 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m$

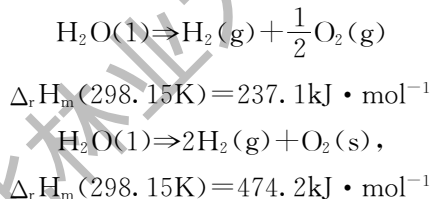
在化学反应中，一个化学反应的 ΔG 代数值越小，此反应越易自发进行。我们可通过计算反应的 ΔG 来判断反应的方向和比较不同反应自发进行趋势的大小。

在热力学标准态下，发生 1mol 反应时，反应的吉布斯自由能变化叫做化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变，用 $\Delta_r G_m$ 表示，它的单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。常用 298.15K 下的数据，298.15K 下化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变记为 $\Delta_r G_m(298.15\text{K})$ 。

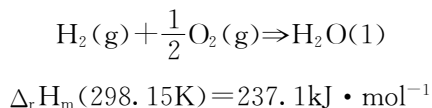
在等温、等压、无非体积功的情况下发生的化学反应，其 $\Delta_r G_m$ 与反应自发性的关系是：

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_r G_m < 0 \quad \text{此反应自发进行} \\ \Delta_r G_m = 0 \quad \text{此反应处于平衡态} \\ \Delta_r G_m > 0 \quad \text{是非自发的反应} \end{array} \right\} \quad (3.13)$$

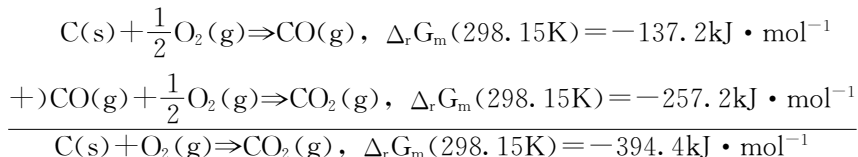
与 $\Delta_r H_m$ 一样，化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m$ 的量值也与化学反应方程式的书写方法有关。例如



由于 G 的状态函数的性质，正反应的 $\Delta_r G_m$ 与逆反应的 $\Delta_r G_m$ 数值相等，符号相反。所以



同理，吉布斯自由能变 ΔG 只与始、终态有关而与变化的途径无关。若把一个反应设计成几个分步反应的总和，则总反应的 $\Delta_r G_m$ 等于各个分步反应 $\Delta_r G_m$ 之和。例如



吉布斯自由能和内能、焓一样，无法获得其绝对值。与利用标准生成焓 $\Delta_r H_m$ 计算反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 一样，我们也可以利用物质的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m$ 计算

反应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m$ 。

在标准态下,由参考态单质生成 1mol 该物质的反应标准吉布斯自由能变称为该物质的标准生成吉布斯自由能。常用 298.15K 下的数据,故记为 $\Delta_f G_m(298.15K)$,其单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同样,参考态单质的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m(298.15K)=0$ 。

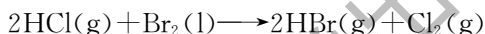
由 G 的状态函数特性,可以导出由反应物和产物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m(298.15K)$ 计算化学反应标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m(298.15K)$ 的一般式。



的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m(298.15K)$ 等于生成物的标准生成吉布斯自由能的总和减去反应物的标准生成吉布斯自由能的总和。即

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(298.15K) &= \sum \{ \Delta_f G_m(298.15K) \}_{\text{生成物}} - \sum \{ \Delta_f G_m(298.15K) \}_{\text{反应物}} \\ &= \{ g\Delta_f G_m(G) + d\Delta_f G_m(D) \} - \{ a\Delta_f G_m(A) + b\Delta_f G_m(B) \} \\ &= \sum v_B \Delta_f G_m(B, 298.15K) \end{aligned} \quad (3.14)$$

例 试根据反应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m(298.15K)$ 的数据,判断下列反应在标准态 298.15K 下能否自发进行?



解: 由各物质的 $\Delta_r G_m(298.15K)$

	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{Br}_2(\text{l})$	$\text{HBr}(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
$\Delta_r G_m(298.15K)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-95.30	0	-53.45	0

可计算反应的标准摩尔吉布斯自由能变

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(298.15K) &= \{ 2 \times (-53.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 0 \} - \{ 2 \times (-95.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 0 \} \\ &= 83.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由于 $\Delta_r G_m(298.15K) > 0$,可判定在 298.15K、热力学标准态下,此反应不能自发进行。

而其逆反应 $2\text{HBr}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l})$, $\Delta_r G_m(298.15K) = -83.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$,则是可以自发进行的反应。可见卤素置换规律是有热力学根据的。

3.3.3 熵的初步概念

(1) 熵的概念

物质还有一个重要的状态函数——熵,用符号 S 表示。熵是体系混乱度的量度。体系较有序,混乱程度较小,熵值较小;体系越无序,混乱程度越大,熵值就越大。体系的状态确定后,其内部混乱程度就是一定的,就有一确定的熵值,因此,熵也是一个状态函数。

当物质处于固态时,分子、离子或原子按一定规则基本固定地排列在晶格上,只能在平衡位置附近振动,转动和移动都很困难。当它转变为液态时,分子间距离稍有增加,分子的运动加大,具有流动性,混乱度比固态大。到气态时,分子间距大大增加,分子可在

较大的空间运动，处于高度的无序状态。所以，同一物质从固态到液态再到气态，随着分子运动混乱度的增加，熵值逐渐增大。

$$S(s) < S(l) < S(g)$$

同一物质的同一聚集态，温度升高，热运动增强，体系混乱度增加，熵值也增大。

$$S(\text{低温}) < S(\text{高温})$$

不同物质熵值的大小和分子的种类和结构有关。一般来说，分子越大，结构越复杂，其运动形态也越复杂，混乱度越大，体系的熵值也就越大。

人们在大量的实践中发现，如果没有外界的影响，体系总是处于概率大的、混乱程度大的状态。如图 3-4 所示，以活塞相连的同温、同压下装有两种不同气体的圆球。若打开旋塞，将自动发生两种气体相互扩散而均匀混合，体系的混乱度增加。

又如， $\text{NH}_4\text{NO}_3(s)$ 的溶解过程。

$\text{NH}_4\text{NO}_3(s)$ 放入水中， NH_4^+ 和 NO_3^- 脱离有序的晶体状态，逐渐扩散到水中，直至形成均匀的溶液。溶质、溶剂的粒子混乱度都增加了。这也是一个自发的过程。

概而言之，在孤立体系中自发过程总是朝着体系混乱度增加，即熵增的方向进行。又称熵增原理，它是热力学第二定律的另一种表述形式。

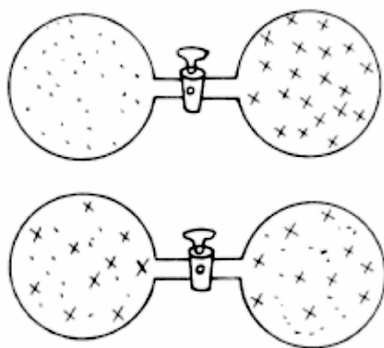


图 3-4 气体扩散示意图

(2) 熵的计算

前已述及，体系的熵随着温度的降低，混乱度的减小而减小；体系的熵也会随着聚集态由气态到液态再到固态的变化，混乱度的减小而减小。可以设想，在热力学温度为 0K 时，纯物质的完整晶体只有一种可能的微观状态，其中的粒子是完全整齐、规则、有序地排列的，是完全的理想的混乱度最小的状态，其熵值规定为零。这也称为热力学第三定律。即，在热力学温度 0K 时，任何纯净的完整晶态物质的熵等于零。记为

$$S_0 = 0$$

如果将某纯物质完整晶体从 0K 加热至某一温度 T，过程的熵变

$$\Delta S = S(T) - S_0$$

因 $S_0 = 0$

所以 $\Delta S = S(T)$

用热力学的方法加上适当的数学处理可以求出把 1mol 纯物质的完整晶体从 0K 加热至 T 过程中的熵变 ΔS , 即求出了 1mol 此物质在 T 时的熵值 $S(T)$, 称它为此物质在 T 时的摩尔规定熵, 记为 $S_m(T)$ 。这与前面讨论的状态函数 H, G 不同, H, G 的绝对值无法求得, 而摩尔规定熵 $S_m(T)$ 是有具体的量值的。

在热力学标准态下, 某物质的摩尔规定熵叫做此物质的标准摩尔规定熵, 记为 $S_m(T)$, 简称标准熵。附表 7 中载有若干常见单质、化合物在 298.15K 的标准熵, 记为 $S(298.15K)$, 它的单位是 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。应当强调, 任何单质的标准熵不等于零。这与参考态单质的标准生成焓 $\Delta_f H_m(298.15K) = 0$ 及参考态单质的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f H_m(298.15K) = 0$ 是不同的。

对于给定反应 $aA + bB = gG + dD$, 由于熵是状态函数, 在标准态, 298.15K 时化学反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m(298.15K)$ 可由下式计算

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m(298.15K) &= \sum \{S_m(298.15K)\}_{\text{生成物}} - \sum \{S_m(298.15K)\}_{\text{反应物}} \\ &= \{gS_m(G) + dS_m(D)\} - \{aS_m(A) + bS_m(B)\} \\ &= \sum \nu_B S_m(B, 298.15K)\end{aligned}\quad (3.15)$$

根据熵是体系混乱度的量度的概念, 我们可以估计许多化学反应 ΔS 的符号。一般来说, 若反应后气体物质的量增加了, 则由于混乱度增加较多, 反应的熵也要增加, $\Delta_r S > 0$; 反之则 $\Delta_r S < 0$ 。若反应前后气体物质的量不变, $\Delta_r S$ 的值通常是很小的。

严格地讲, 化学反应的熵变是与温度有关的, 因为物质的熵将随温度升高而增大。但许多情况下, 反应物增加的熵与生成物增加的熵差不多, 所以反应的熵变通常无明显的变化。在本课程中, 当温度变化范围不太大时, 可作近似处理, 忽略反应熵变 $\Delta_r S$ 随温度的变化。同样, 在温度变化范围不太大时, 也可作近似处理, 忽略反应焓变 $\Delta_r H$ 随温度的变化。

3.3.4 吉布斯—赫姆霍兹公式及其应用

们已经讨论了三个十分重要的状态函数: 焓 H、吉布斯自由能 G 和熵 S。对于给定体系, 这三个状态函数之间的关系是

$$G = H - TS$$

对于一个化学反应, 其状态函数 H 的变化 ΔH 决定了反应的能量变化——等压热效应; 其状态函数 S 的变化 ΔS 描述了此反应混乱度的变化; 其状态函数吉布斯自由能 G 的变化 ΔG 值的正、负可判定此反应自发进行的方向。吉布斯和赫姆霍兹各自独立地证明了在等温、等压下, 热力学温度 TK 时其吉布斯自由能变 $\Delta G(T)$ 与焓变 $\Delta H(T)$ 和熵变 $\Delta S(T)$ 之间的关系为

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)\quad (3.16)$$

此式称吉布斯—赫姆霍兹(Gibbs—Helmholtz)公式,它是化学热力学中极为有用的公式之一。式中 T 为热力学温度, $\Delta_r G_m(T)$, $\Delta_r H_m(T)$, $\Delta_r S_m(T)$ 分别为 T K 时的吉布斯自由能变、焓变和熵变。

近似处理时,将 $\Delta_r H_m(T)$ 和 $\Delta_r S_m(T)$ 视为不随温度而变的常数,使用 298.15K 的数据。对于标准态下, T K 时化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m(T)$,可用吉布斯—赫姆霍兹公式的如下常用形式

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m(298.15\text{K}) \quad (3.17)$$

例 计算反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 1173K 时的 $\Delta_r G_m(T)$ 是多少? $\Delta_r G_m(298.15\text{K})$ 是多少?

解: 先由附表查出各物质的 $\Delta_f H_m(298.15\text{K})$ 和 $S_m(298.15\text{K})$

再分别由公式

$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) = \sum v_B \Delta_f H_m(B, 298.15\text{K})$$

$$\text{和 } \Delta_r S_m(298.15\text{K}) = \sum v_B S_m(B, 298.15\text{K})$$

计算出该反应在 298.15K 的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变

$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) = 178.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m(298.15\text{K}) = 160.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将其代入(3.17)式

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(1173\text{K}) &= 178.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1173\text{K} \times 160.8 \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -10.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

对于 $\Delta_r G_m(298.15\text{K})$ 可由附表查出 $\Delta_r G_m(298.15\text{K})$ 数据,再经公式 $\Delta_r G_m(298.15\text{K}) = \sum v_B \Delta_f G_m(B, 298.15\text{K})$ 计算出来;也可引用 G—H 公式(3.17)计算

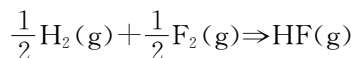
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(298.15\text{K}) &= 178.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298.15\text{K} \times 160.8 \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 130.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

可以由上列计算结果判定, CaCO_3 的分解反应在标准态下 298.15K 时是不自发的, CaCO_3 不能自发地分解为 CaO 和 CO_2 ; 而在 1173K(900℃)时 CaCO_3 可以自发地分解为 CaO 和 CO_2 。

从吉—赫公式常用的(3.17)常用形式可见, $\Delta_r G_m(T)$ 是温度的一次函数,斜率为 $-\Delta_r S_m(298.15\text{K})$,截距为 $\Delta_r H_m(298.15\text{K})$ 。对于不同的化学反应, $\Delta_r H_m(298.15\text{K})$ 和 $\Delta_r S_m(298.15\text{K})$ 量值符号的不同,使 $\Delta_r G_m(T)$ 随温度的变化情况有以下四种类型:

(1) 焓减、熵增过程: $\Delta_r H_m(298.15\text{K}) < 0$, $\Delta_r S_m(298.15\text{K}) > 0$

焓变与熵变彼此协调,两者都对反应的 $\Delta_r G_m(T)$ 贡献负值。由于任何温度下 $\Delta_r G_m(T)$ 都为负值, $\Delta_r G_m(T) < 0$,故凡属这类反应,在等温等压下任何温度都能自发进行。例如





$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) = -271\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r S_m(298.15\text{K})$$

$$= 7.3 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

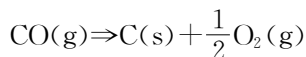
$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m(298.15\text{K})$$

$$= -271\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 7.3 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

热力学温度 $T > 0$, 由上式可知, 任何温度下, 总是 $\Delta_r G_m(T) < 0$ 。可以判定, 在等温等压下, 任何温度时氢、氟两种气体都能自发地化合生成氟化氢气体。

(2) 焓增、熵减过程: $\Delta_r H_m(298.15\text{K}) > 0$, $\Delta_r S_m(298.15\text{K}) < 0$

焓变与熵变也彼此协调, 但与第一种类型不同, 两者都对反应的 $\Delta_r G_m(T)$ 贡献正值。由于所有温度下 $\Delta_r G_m(T)$ 都为正值, $\Delta_r G_m(T) > 0$, 故属于这种类型的反应, 在等温等压下, 任何温度时都不能自发进行。例如



$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) = 110.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r S_m(298.15\text{K})$$

$$= -89.4 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m(298.15\text{K})$$

$$= 110.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + T \times 89.4 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$T > 0$, 所以在任何温度下总是 $\Delta_r G_m(T) > 0$, 即在等温等压任何温度下, 此反应都不能自发进行。

有人曾提出欲通过使 CO 热分解成单质 C 和 O_2 的途径来消除汽车废气中的一氧化碳, 显然从化学热力学分析可以断定这是徒劳的。

(3) 焓增、熵增过程: $\Delta_r H_m(298.15\text{K}) > 0$, $\Delta_r S_m(298.15\text{K}) > 0$

焓变与熵变两项因素相互制约。 $\Delta_r H_m(298.15\text{K})$ 对 $\Delta_r G_m(T)$ 贡献正值, 而 $\Delta_r S_m(298.15\text{K})$ 对 $\Delta_r G_m(T)$ 贡献负值。如图(5-5)所示, 温度 T 较低时, $\Delta_r G_m(T) > 0$, 等温等压下, 反应不能自发进行。随着温度的升高, $\Delta_r G_m(T)$ 逐渐减小。只要温度增加得足够高, 可使 $\Delta_r G_m(T) < 0$, 反应就可转变成自发进行的了。

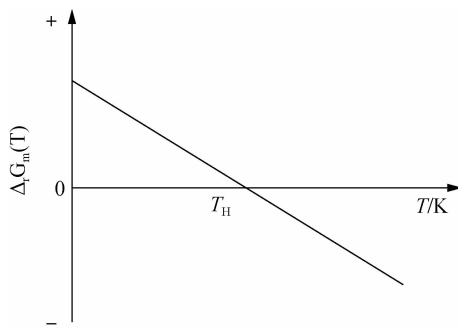


图 3-5 $\Delta_r G_m(T)$ — T 关系图

$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) > 0, \Delta_r S_m(298.15\text{K}) > 0$$

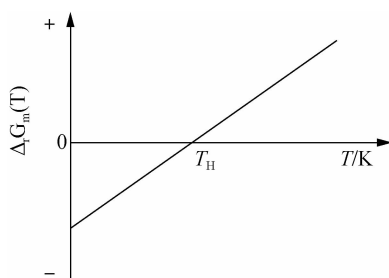


图 3-6 $\Delta_r G_m(T)$ — T 关系图

$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) < 0, \Delta_r S_m(298.15\text{K}) < 0$$

我们还可以从公式(3.17)求出反应由非自发转变为自发过程的温度条件。

等温等压下, 过程自发进行的条件

$$\Delta_r G_m(298.15\text{K}) < 0 \quad \text{自发过程平衡状态}$$

由公式(3.17)则

$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) - T\Delta_r S_m(298.15\text{K}) \leq 0 \quad \text{自发过程平衡状态}$$

$$\Delta H(298.15\text{K}) - T\Delta S(298.15\text{K}) \leq 0$$

$$T\Delta_r S_m(298.15\text{K}) \geq \Delta_r H_m(298.15\text{K})$$

因 $\Delta_r S_m(298.15\text{K}) > 0$

$$\text{所以} \quad T \geq \frac{\Delta_r H_m(298.15\text{K})}{\Delta_r S_m(298.15\text{K})} \quad \text{自发过程平衡状态}$$

通常把 $\Delta_r G_m(T) = 0$ 的温度称为转变温度, 即

$$T_{\text{转}} = \frac{\Delta_r H_m(298.15\text{K})}{\Delta_r S_m(298.15\text{K})} \quad (3.18)$$

当 $T > T_{\text{转}}$ 时, 反应可自发进行。例如



$$\Delta_r H_m(298.15\text{K}) = 178.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r S_m(298.15\text{K}) = 160.8 \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} T &\geq \frac{\Delta_r H_m(298.15\text{K})}{\Delta_r S_m(298.15\text{K})} = \frac{178.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{160.8 \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 1108\text{K} \quad \text{自发过程平衡态} \end{aligned}$$

其转变温度为 1108K, 当温度高于转变温度 1108K 以后, 在标态等温等压下 CaCO_3 便可自发分解。此温度称为 CaCO_3 的分解温度。由于(3.17)式是将吉布斯—赫姆霍兹公式(3.16)近似处理, 把 $\Delta_r H_m(T)$ 和 $\Delta_r S_m(T)$ 视为常数, 代入 298.15K 的数据而得来的, 所以计算结果与实测的 CaCO_3 分解温度 1173K 不完全一致, 但其相对误差仅为 5.5%, 理论计算与实测数据相当接近, 是具有实用价值的。

(4) 焓减、熵减过程: $\Delta_r H_m(298.15\text{K}) < 0, \Delta_r S_m(298.15\text{K}) < 0$

焓变与熵变两项因素也是相互制约的。但与第三种类型相反, 焓变 $\Delta_r H_m(298.15\text{K})$ 对 $\Delta_r G_m(T)$ 贡献负值, 熵变 $\Delta_r S_m(298.15\text{K})$ 对 $\Delta_r G_m(T)$ 贡献正值。低温时, $\Delta_r G_m(T) <$



0, 等温等压下反应可以自发进行。如图(3-6)所示, 随着温度的升高, $\Delta_r G_m(T)$ 的代数
值逐渐增大。当温度升到足够高时, 可使 $\Delta_r G_m(T) > 0$, 反应变成非自发的了。

与第三种类型相似, 可以导出

$$T \leq \frac{\Delta_r H_m(298.15K)}{\Delta_r S_m(298.15K)} \quad \text{自发过程平衡状态}$$

转变温度仍按(3.18)式计算, 但与第三类型不同, 第四类型反应当 $T < T_{\text{转}}$ 时反应可
以自发进行, 而当 $T > T_{\text{转}}$ 后反应就转变成非自发反应了。例如



$$\Delta_r H_m(298.15K) = -402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m(298.15K) = -189 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

当温度较低时, $\Delta_r G_m(T) < 0$, 反应自发进行。 SO_3 气体可与 $\text{CaO}(\text{s})$ 作用, 生成
 CaSO_4 。当温度足够高时, 可使 $\Delta_r G_m(T) > 0$, $\text{SO}_3(\text{g})$ 与 $\text{CaO}(\text{s})$ 的反应是非自发的, 而其
逆过程 $\text{CaSO}_4(\text{s})$ 的分解反应倒是自发过程了。

$$T_{\text{转}} = \frac{\Delta_r H_m(298.15K)}{\Delta_r S_m(298.15K)} = \frac{-402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-189 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ = 2.13 \times 10^3 \text{ K}$$

只要低于约 2130 K , $T < T_{\text{转}}$, $\text{CaO}(\text{s})$ 与 $\text{SO}_3(\text{g})$ 的反应就是自发过程。

这个反应用在环境保护中, 在煤里加入适量的 CaO , 它与煤中硫分燃烧产生的 SO_3 自
发地反应生成 $\text{CaSO}_4(\text{s})$, 从而把有害气体 SO_3 固定在炉渣中, 消除它对大气的污染。

对上述 $\Delta_r G_m(T)$ — T 变化的四种类型可归纳如下:

类型	$\Delta_r H_m$	$\Delta_r S_m$	$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$	化学反应的自发性
1 负正型	—	+	所有温度, 永远为负	任何温度, 反应都是自发过程
2 正负型	+	—	所有温度, 永远为正	任何温度, 反应都是非自发过程
3 正正型	+	+	低温为正, 高温为负	升高温度, 可使反应转变为自发过程
4 负负型	—	—	低温为负, 高温为正	适当的低温下, 反应是自发过程

从上表还可看出, 只要是 $\Delta_r S_m(298.15K) > 0$ 的熵增反应, 那么无论 $\Delta_r H_m(298.15K)$
的值如何, 在足够的高温下总可以使 $\Delta_r G_m(T) < 0$, 使反应自发进行。实践上, 对于气体
物质分子数增加的化学反应, 由于混乱度增加, 熵增加, 在适当的高温下反应总是可以自
发进行的。

当熵变 $\Delta_r S_m(298.15K)$ 的量值很小时, 在公式(3.17)中可忽略 $T\Delta_r S_m(298.15K)$ 这一
项, $\Delta_r G_m(T) \approx \Delta_r H_m(298.15K)$, $\Delta_r H_m(298.15K)$ 量值的符号就决定了化学反应自发进
行的方向。 $\Delta_r H_m(298.15K) < 0$ 的反应是放热反应, 此时 $\Delta_r G_m(T) < 0$, 反应可自发进行。
即是说, 在熵变可以忽略不计的情况下, 放热反应可以自动发生。不过, 绝不可将它作为
判断过程自发性的普遍准则, 它只有在焓变起主导作用, $|\Delta_r H_m(298.15K)| > |T\Delta_r S_m(298.15K)|$ 时才与客观事实相符。

最后，应当说明在本章的讨论中都是用标准态的摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m(T)$ 作判据，来判断化学反应自发进行的方向。然而，我们遇到的化学反应常常不是在标准态下进行的。严格地讲，这时就不能用 $\Delta_r G_m(T)$ 作判据了，而应当用任意指定态的摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m(T)$ 来作判据。不过对于常见的化学反应，只要 $\Delta_r G_m(T)$ 的绝对值足够大，如 $|\Delta_r G_m(T)| > 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，那么 $\Delta_r G_m(T)$ 与 $\Delta_r G_m(T)$ 量值的符号一般都是一致的。直接用 $\Delta_r G_m(T)$ 作为化学反应自发进行与否的判据仍是比较可靠的。

东北林业大学出版社